


22102070628

SÍNTESIS QUÍMICA.

LECCIONES

SOBRE LOS

MÉTODOS GENERALES

DE

SÍNTESIS

EN QUÍMICA ORGÁNICA,

explicadas en el Colegio de Francia

POR

MR. BERTHELOT,

PROFESOR DE LA ESCUELA DE FARMACIA DE PARIS,

TRADUCIDAS

por el

DOCTOR DON VICENTE MARTIN DE ARGENTA,

INDIVIDUO DE VARIAS CORPORACIONES CIENTÍFICAS.

EDICION

DEL

SEMANARIO FARMACÉUTICO.

MADRID:

IMPRENTA DE JOSÉ M. DUCAZCAL.

Plaza de Prim, número 6.

1873.

PRÓLOGO DEL TRADUCTOR.

Entre la multitud de obras que diariamente se traducen del frances á nuestro idioma, ninguna como la presente tan digna de este homenaje. Cuando los hombres de ciencia veian las dificultades insuperables á sus investigaciones para dotarnos con descubrimientos que vinieran á engrandecer el colosal edificio que hoy constituye la química; cuando estábamos próximos á declarar, digámoslo de una vez, la imposibilidad de ir más allá, el genio y laboriosidad de un jóven farmacéutico y químico, del ya célebre Berthelot, abre nuevos y anchos horizontes á la actividad del químico, y con inteligencia superior sienta otras bases, más ámplias y sólidas para empezar de nuevo la reconstruccion de tan vasto edificio, mucho más aceptables que aquellas sobre las que descansaba ántes la ciencia.

Ya en su sobresaliente obra, *Tratado de Química orgánica fundada en la síntesis*, echó los cimientos de su grande empresa, cuya obra fué recibida en el mundo científico con el más unánime aplauso; ahora, en la que vamos á dar á conocer en español, perfecciona y generaliza aquellos con una sencillez pasmosa, y traza el camino á la actividad de los entusiastas por la ciencia, para que sin descanso sigan construyendo el más grande edificio moderno, consagrado á perpetuar los triunfos del saber humano, en esta época tan notable por toda clase de descubrimientos y adelantos.

En la version de estas Lecciones he procurado conservar en cuanto es posible las ideas y giros del autor, vertiéndolos á nuestra lengua más de una vez con sobrado atrevimiento; mi objeto ha sido darla á conocer con todas sus bellezas; bien quisiera haber estado oportuno en la traduccion, pues abrigo la seguridad de prestar con ella un servicio de alguna importancia á la ciencia pátria y en particular á mis comprofesores, á los que más especialmente está dedicada, segun vengo haciéndolo con mis insignificantes trabajos desde hace algunos años.

Termino aquí este prólogo sin consignar todos los elogios que esta obra merece, para no prevenir el ánimo del lector ántes de tiempo, y dejarle gozar en la sorpresa doblemente del placer que ha de sentir con su estudio.

PREFACIO DEL AUTOR.

La obra que presento al público tiene por objeto el estudio de los Métodos generales de síntesis en Química orgánica, es decir, el de la formacion de los compuestos orgánicos por medio de sus elementos, problema del que vengo ocupándome hace cerca de quince años. El presente libro no es un simple compendio ó reproduccion parcial del que publiqué en 1860, con igual fin (1). En este traté de abrazar la Química orgánica completa, tratándola bajo el punto de vista de la Síntesis; el cuadro actual es más limitado; no se trata por esta vez del conjunto de toda la Química orgánica, sino de su punto de partida, me propongo demostrar sólo por qué métodos se llega á formar con los cuerpos elementales, los compuestos orgánicos más sencillos, tales como los ácidos, los alcoholes y especialmente los carburos de hidrógeno generadores de los demás principios. Mas este punto limitado se encuentra tratado aquí con detalles mucho más extensos que en mi primera obra, y determinadas páginas de ésta vienen á convertirse en el volúmen actual.

Estos nuevos detalles son resultado de los mayores progresos de la ciencia, y fundados sobre experiencias que he realizado en estos últimos años, con relacion á la combinacion directa del carbono y del hidrógeno (síntesis del acetyleno) y á las condensaciones inmediatas del gas de los pantanos. En mi primera obra, la formacion de las materias orgánicas se llevaba á cabo por métodos indirectos; á no dudarlo los resultados eran ciertos y definitivos, mas no se llegaba á ellos sino despues de varios rodeos susceptibles de oscurecer el fin principal; las nuevas experiencias permiten proceder directamente y dar á los métodos, á la vez que más sencillez, más generalidad. Así es como demuestro de la manera más evidente la formacion de las materias orgánicas, ya mediante los elementos libres, carbono, hidrógeno y oxígeno, ya por medio del agua y del ácido carbónico.

De igual modo puede verse cómo he podido desarrollar con más exactitud la formacion ulterior de los principios orgánicos, con el auxilio de los primeros compuestos producidos por los elementos; bajo este punto de vista he hallado preciosos materiales en los trabajos recientes de los Sres. Frankland, Wurtz y Schorlemmer, relativos á los carburos de hidrógeno y en los de Kolbe, Simpson, Kekulé, Müller, Wislicenus, Harnitz-Harnitzky, etc., referentes á los ácidos orgánicos; así es como la Síntesis, y las miras que ella sugiere, adquieren cada dia en la ciencia mayor importancia y tienden á dominarla por completo.

---

(1) *Chimie organique fondée sur la Synthèse,* 2 volumes, grand in 8.º Paris, 1860, Chez Gauthier-Villárs, sucesseur de Mallet-Bachelier.

El cuadro de este libro es el de un curso explicado en el Colegio de Francia: en la primera Leccion se encontrarán los detalles relativos á su fundamento, por lo que no insisto más aquí sobre él. Me he esforzado, pues, en presentar un conjunto de hechos al alcance de todos, aunque sólo posean los conocimientos más elementales de química; para llenar este objeto, la forma de Lecciones se presta mejor, con los detalles secundarios que en ellas caben, que una obra didáctica, en donde no pueden ser tratados de igual modo; aun más, era una necesidad: así que me he podido extender mucho en ciertas cuestiones de filosofía química, tales como:

La constitucion de los compuestos orgánicos, la distincion capital que establezco entre los compuestos unitarios y secundarios:

Sobre la teoría de la condensacion de los carburos de hidrógeno; la de la formacion de los cuerpos pyrogenados, los ocho tipos fundamentales á los que se reducen todos los compuestos orgánicos; el cuadro teórico de las metamórfosis:

Sobre la comparacion entre la Síntesis natural, ó sea la ocasionada por los séres orgánicos y la artificial, entre la generacion teórica de los compuestos orgánicos y la misma experimental:

Sobre el papel que desempeña el calor en las combinaciones, ya para explicar el mecanismo de las Síntesis realizadas por doble descomposicion, ya para darnos cuenta de la diversa constitucion de los compuestos unitarios y secundarios.

He presentado estas diversas cuestiones, despojándolas en cuanto es posible del artificio inútil del simbolismo hipotético.

Por último, ruego á los que quieran tener alguna idea de la importancia de la Síntesis orgánica, bajo el punto de vista de la filosofía natural, lean la primera Leccion, el final de la duodécima y la conclusion de la última.

En esta obra se encontrará la descripcion de cierto número de experiencias propias, indicadas sumariamente en *Les Comptes rendus de l'Academie des Sciences*, así como otras muchas hasta ahora inéditas, tales como la accion directa del agua sobre el ioduro de etyleno, las condensaciones del acetyleno y algunas del formeno, nuevos hechos para la formacion de los alcoholes, así como otros resultados que el lector sabrá apreciar. Llamo particularmente la atencion sobre el aparato relativo á la Síntesis del acetyleno, porque tengo entendido que algunos que han querido reproducir esta Síntesis en las clases, se han visto embarazados, por valerse de otros muy complicados.

Séame permitido dar aquí las gracias á los Sres. Jungfleisch y Lorín, con cuyo concurso he podido reunir las notas necesarias para estas Lecciones y por el que además me han prestado para preparar las demostraciones.

LECCIONES

SOBRE LOS MÉTODOS GENERALES

DE

SÍNTESIS

EN QUÍMICA ORGÁNICA.

PRIMERA PARTE.

FORMACION DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS CON SUS ELEMENTOS.

LECCION PRIMERA.

PLAN GENERAL DEL CURSO.

Sumario.—Orígenes de la Química orgánica.—Los elementos, los principios inmediatos, las nuevas funciones químicas.—La Química orgánica es una ciencia en via de desarrollo contínuo.—Sus consecuencias en el órden filosófico, fisiológico é industrial.—Utilidad de una cátedra destinada á exponer esta ciencia bajo el punto de vista progresivo.

Objeto del curso.—Doble punto de vista analítico y sintético.—Dificultades de la Síntesis en Química orgánica.—¿ Las afinidades químicas, son modificadas por la fuerza vital? — Opiniones de Buffon, Berzelius y Gerhardt.—Progresos realizados en diez años.

Papel de la Síntesis; 1.°, verificando el análisis; 2.°, dando orígen á un nuevo órden de problemas generales; 3.°, demostrando la identidad de las fuerzas que rigen los fenómenos químicos en la naturaleza mineral y en la orgánica; 4.°, conduciendo á leyes generales susceptibles de reproducir á la vez sustancias naturales é infinidad de artificiales.—Marcha que seguiré en la exposicion de estos principios.

Al subir á esta cátedra establecida por la liberal iniciativa del Ministro de Instruccion pública, mi primer debèr es explicaros por qué se ha creado, es decir, á qué necesidades responde en la ciencia y en la enseñanza.

La Química orgánica, señores, es por su orígen tan antigua como la química mineral; en los primeros dias de la civilizacion,

el hombre tuvo el sentimiento confuso de los problemas químicos, pero concebidos bajo fórmulas imperfectas, y de las que la ciencia debia despojarse un dia. De aquí el perseverar para la consecucion de un doble fin, por una parte el poder ilimitado de trasformacion en la naturaleza mineral, es decir, descubrir la piedra filosofal, la trasmutacion de los metales, el arte de hacer oro, como se decia ya en tiempo de los romanos; por otra, el poder omnipotente de trasformacion sobre la materia animada, expresado por tan extrañas formas como la fabricacion de séres vivos, elíxir de larga vida, ó sea el arte de hacerse inmortal.

Estos dos sueños, estas dos quimeras, *piedra filosofal* y *elíxir de larga vida*, son los dos orígenes de la química. En la prosecucion de las grandes empresas, el hombre tiene las más veces necesidad de ser animado y sostenido por esperanzas sobrehumanas; por esto Cristóbal Colon se proponia descubrir el paraiso terrestre, cuando navegaba hácia América. De igual modo en química, la insistencia para hallar la piedra filosofal y el elíxir de larga vida, dió lugar á nna larga serie de esfuerzos que trajeron en pos de sí los más grandes descubrimientos.

A una de estas empresas, la de la piedra filosofal, responde la química mineral, reducida á un sistema regular á fines del siglo último por Lavoissier y sus contemporáneos; la otra quimera, el elixir de larga vida, dió orígen á la Química orgánica.

Los elementos de las materias orgánicas fueron definitivamente conocidos hace ochenta años, precisamente en la misma época que los de los minerales. Hácia 1780 fué cuando se echaron los primeros cimientos del edificio, la naturaleza simple del carbono, hidrógeno y oxígeno, y la conservacion absoluta de su peso á través de una serie infinita de metamorfosis, una vez admitidas, se conoció de seguida que toda materia orgánica contiene estos tres elementos. Pocos años más tarde, Berthollet demostraba la existencia general del nitrógeno en las materias animales; así quedó sentado este principio sorprendente, que todos los séres vivos, vegetales y animales, están esencialmente formados por los cuatro elementos, carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, ó en otros términos y bajo una forma más sorprendente; los séres vivos están constituidos por carbon unidos con tres gases, que son los elementos del agua y del aire. Este primer descubrimiento fué seguido, como era natural, del de los métodos de análisis, dirigidos á reconocer la proporcion de los principios orgánicos.

Gay-Lussac, Thenard y Berzelius, dieron los primeros procedimientos exactos; despues de veinte años de esfuerzos realizados por los principales químicos de la época, Liebig y Dumas fijaron los procedimientos que empleamos actualmente. Estos han conducido á un resultado filosófico de la más alta importancia; se ha visto, en efecto, que las materias orgánicas así como los minerales obedecen á las leyes de las proporciones definidas. Wollaston, y más particularmente Berzelius, con sus experimentos alejaron toda duda acerca de esta verdad.

Gay-Lussac, bajo otra forma, llegó á idéntico resultado, probando que los cuerpos gaseosos, ó reducidos á este estado por el calor, se combinan, segun relaciones simples de volúmen, y de seguida hizo aplicacion de esta ley en 1813 á diversos cuerpos orgánicos, tales como el alcohol, éter, gas oleificante, compuestos de cianógeno, etc.

La importancia de la ley de las proporciones definidas en Química orgánica, se vió evidentemente, así que fueron conocidos los trabajos de Chevreul que fijaron la nocion del principio inmediato definido. Sus *Investigaciones sobre los cuerpos grasos de origen animal*, empezadas hace cincuenta años, probaron, en efecto, que las sustancias orgánicas, cualquiera que sea la variacion aparente de sus propiedades, pueden ser representadas siempre por la mezcla y asociacion en proporcion indefinida de cierto número de principios inmediatos definidos ó especies químicas, de igual manera, por ejemplo, que una casa está construida con materiales, tales como granito, yeso, ladrillo, hierro y madera, reunidos por el arte arquitectónico. La química estudia estos materiales independientemente de su forma; no se propone construir la casa.

En Química orgánica, estudiamos los materiales ó principios cuya reunion constituye los séres vivos; nos proponemos, ya aislarlos, ya analizar sus acciones químicas recíprocas, ya tambien reproducir sintéticamente las reacciones de los principios inmediatos, y hasta estos mismos principios; mas no nos preocupa, ni la descripcion de su estructura, ni las condiciones que les obligan á organizarse; estos son estudios de otro órden, que enaltecen á la anatomía y fisiología, pero que no pertenecen á la Química orgánica.

Las primeras bases de la ciencia se establecieron así, hace cuarenta años, esta fecha nos demuestra cuán jóven es; de seguida

tomó un desarrollo rápido, tanto en el estudio de las reacciones generales, como en el de las funciones químicas; el cuadro de esta leccion me obliga á pasar revista rápida á la maravillosa serie de descubrimientos que se han sucedido en dos generaciones y han colocado á la Química orgánica á la altura que alcanza hoy. Será suficiente, para nuestro objeto, citar el descubrimiento de los álcalis vegetales, tan precioso, ya bajo el punto de vista de la ciencia pura, ya bajo el de sus aplicaciones, hecho en química hácia 1820, principalmente por los trabajos de Pelletier y Caventou; como Dumas despues de haber establecido sobre leyes definitivas el conocimiento del alcohol y del éter, amplió sus primeros estudios con nuevos descubrimientos y fundó la teoría general de los alcoholes, es decir, de esta nueva funcion característica de la Química orgánica, y cuya importancia va en aumento cada dia. Para formarse una idea de ella, es suficiente expresarnos en estos términos; el descubrimiento de un alcohol nuevo tiene la misma importancia que el de un metal, porque origina series de combinaciones, tan extensas, tan importantes y cuyas propiedades generales pueden preveerse con igual probabilidad que las de este. Dumas sentó asimismo, hace treinta años, la base de la teoría de los ácidos y la de las sustituciones. Pelouze estableció al mismo tiempo la ley de la destilacion seca de los ácidos orgánicos; en tanto que Liebig y Wöhler estudiaban los aldehidos, demostrando la existencia de esta funcion nueva, especial, como la de los alcoholes; el primero por una multitud de trabajos sobre puntos los más variados, y por los de la escuela de químicos formada á su alrededor, concurrió igualmente al incesante impulso que la ciencia recibia sin cesar. Al mismo tiempo Laurent, aislado en su laboratorio, perseveraba en el estudio de los carburos de hidrógeno, dando un desarrollo inmenso á la teoría de las sustituciones; probó que el cloro, no solamente puede reemplazar al hidrógeno, equivalente por equivalente, sino tambien que origina compuestos nuevos, que conservan todavía gran número de las propiedades esenciales de los primitivos; en otros términos, las propiedades de un sistema molecular dependiente, más bien de su colocacion que de la naturaleza de los elementos que concurren á formar este agrupamiento; nocion interesantísima, que dió un golpe fatal á la teoría electro-química, tal cual hasta entónces habia sido comprendida por los químicos. Laurent, estudiando asimismo los fenómenos de oxidacion, descubrió

la escala de combustion, de descomposicion sucesiva, que descendiendo poco á poco y por gradacion, llega desde los cuerpos más complicados hasta el agua y ácido carbónico; escala de combustion que alcanzó bien pronto una enorme importancia en el sistema de Gerhardt. Este químico; y empezamos aquí con nuestros contemporáneos; al que se debe el trabajo especial é importantísimo del descubrimiento de los ácidos anhídridos, se ha distinguido particularmente por su clasificacion general de las sustancias orgánicas, fundada en la teoría de los homólogos, consecuencia lógica de los estudios de la descomposicion sucesiva de las sustancias orgánicas por los reactivos; no puedo encarecer aquí hasta dónde ha puesto de relieve esta clasificacion las analogías, y á cuántos fecundos resultados ha conducido. Ha llegado el momento de hablaros del descubrimiento de los radicales metálicos compuestos debido á Bunsen y de los trabajos de Frankland, Kolbe y Lowig sobre esta cuestion; del de los éteres mistos de Williamson, fecundo en consecuencias, y de tantas otras investigaciones que han hecho se extiendan tan rápidamente los dominios de la ciencia; pero me falta el tiempo para este relato; tal vez lo acometa algun dia con la extension que se merece.

Sin embargo, no puedo pasar en silencio el de los métodos generales por los cuales hemos aprendido á formar los álcalis artificiales. El primero es debido á Zinin (1842), y permite trasformar en estos cuerpos una multitud de carburos de hidrógeno; la anilina, tan interesante hoy para la produccion de las materias colorantes artificiales que con ella se obtienen, es el fruto de este método. En 1848 Wurtz, por un descubrimiento importante, enlazó la obtencion de los álcalis artificiales á la de los alcoholes, es decir, á las series fundamentales de la Química orgánica; casi al momento Hofmann formuló la teoría general de estos nuevos compuestos.

Hé aquí cómo la Química orgánica se ha acrecentado sin cesar por el descubrimiento de nuevos horizontes; en 1854, introduje yó en la ciencia, la teoría de los alcoholes poliatómicos, teoría fecunda y que adquirió de seguida inmenso desarrollo; ella me ha conducido desde luégo á reproducir sintéticamente los cuerpos grasos naturales y á establecer su constitucion verdadera; ella define igualmente la de los azúcares, ella permite concebir, si no reproducir todavía, la de los principios fijos que constituyen los tejidos vegetales; finalmente, desde hace quince años, soy el sus-

tentador y promovedor de las ideas de Síntesis, hasta ahora despreciadas en Química orgánica, y que me propongo desarrollar á vuestra presencia en el curso actual.

Resumiendo, la Química orgánica es una ciencia nacida ayer en vías de desarrollo contínuo; así comprendereis fácilmente por qué no ha llegado al grado de madurez y fijeza que caracterizan á las ciencias concretas y concluidas, como la Geometría elemental, ó bien las teorías físicas de la gravedad y atraccion universal; aun no se ha detenido en un punto de estabilidad relativa, suficiente para una enseñanza elemental, cual sucede á la química inorgánica; en ella, las nociones generales se encuentran en un estado incesante de evolucion, cada uno tiene su sistema, es decir, cierto conjunto de ideas propias que aplica á toda la ciencia; este es el carácter de una ciencia en vía de formacion. Absteneros de considerar este estado como prueba de inferioridad, las ciencias donde toda discusion ha cesado, son ciencias agotadas; estamos bien lejos de este caso; desde hace ochenta años no se ha dejado de fundar en Química orgánica, al presente nos encontramos aun en la era de los fundadores.

A los progresos de la ciencia, propiamente dicha, responden contínuos progresos en dos órdenes opuestos, en el de las ideas filosóficas y en el de las aplicaciones. En el primero ¿os recordaré las nociones elevadas que da la química sobre la constitucion de la materia, eternamente durable en medio del perpétuo cambio de las apariencias? ¿Qué cosa más admirable que la concepcion de los séres vivos formados por la reunion de ciertas sustancias definidas, semejantes por sus propiedades fundamentales á los minerales, constituidas de los mismos elementos, obedeciendo á las mismas afinidades, á las mismas leyes químicas, físicas y mecánicas? ¿Qué cosa más capital que la reproduccion de estas sustancias, materiales primeros sobre los cuales actúa el organismo viviente, con el sólo juego de las fuerzas minerales y por la simple reaccion del carbono sobre los elemectos del aire y del agua?

Toda verdad es fecunda, todo desarrollo de las nociones generales origina una infinidad de consecuencias en las diversas ciencias teóricas y sus aplicaciones. En el órden de las demás ciencias, será suficiente citar la fisiología; los que la cultivan saben cuánta luz no difunde cada dia en ella la Química orgánica, y hasta qué punto son correlativos los progresos de ambas. Los problemas

generales de la nutricion en los séres vivos, son problemas químicos; otro tanto sucede con los de la respiracion; su estudio se apoya en los datos que la Química orgánica proporciona.

En los tejidos animales, á la par que los sólidos, los líquidos y los gases se encuentran en contacto recíproco; bajo la influencia de ciertos movimientos que parten del sistema nervioso y de una estructura especial, que no sabemos imitar, se desarrollan entre estos sólidos, estos líquidos y estos gases, afinidades puramente químicas; las combinaciones á que dan orígen, dependen exclusivamente de las leyes de la Química orgánica. En otro órden, si bien más remoto, recordaré las luces que la química ha llevado á la historia de la humanidad, por el estudio de los productos de la civilizacion antigua; á la historia de los séres vivos que se han sucedido sobre la superficie de la tierra, por el análisis de sus restos; ¿recordaré cómo por medio del exámen de los aerolitos, parece revelarnos la existencia de la vida en mundos extraños y tal vez anteriores al nuestro?

Limitándonos á las aplicaciones industriales, es decir; á algunas de las consecuencias de la química en el órden social, seria necesario trazar la historia completa de la industria, para mostraros hasta qué punto los descubrimientos de nuestra ciencia han servido á los intereses materiales de la civilizacion; citemos los trabajos relativos á la fabricacion de jabones, á la de bujías, á la de los ácidos orgánicos, alcoholes, gas del alumbrado, aceites minerales, alcaloides, tan preciosos por sus aplicaciones médicas, al de las materias colorantes, y tantos otros productos, creados por la Química orgánica, y que trasforman incesantemente las condiciones de la vida; más aun, recordemos las investigaciones tan interesantes con que ha esclarecido y esclarece cada dia más á la agricultura. En una palabra, hay pocas ciencias que no tomen algun conocimiento, algun apoyo en la Química orgánica; hay pocas industrias que no saquen alguna luz más ó ménos completa de sus descubrimientos.

En razon á este incesante progreso de la Química orgánica, como ciencia pura ó aplicada, la mayor parte de los químicos del Instituto y los profesores del Colegio de Francia, pertenecientes á la seccion de Ciencias físicas y matemáticas, se han penetrado de la utilidad que reportaria la creacion de una cátedra con el fin de explicar esta ciencia, no sólo bajo el punto de vista de la exposicion de los resultados á que se ha llegado desde hace tiempo

y consignados en los programas y en los exámenes profesionales, sino tambien bajo el progresivo, de tal modo que abrazándola en su desarrollo actual, se atiendan con preferencia los descubrimientos y teorías más modernas: y han creido que en el Colegio de Francia era donde debia establecerse; y en efecto, esta corporacion se encuentra desligada de las exigencias de los programas y exámenes especiales. Desde que le fundó Francisco I, es el representante de las nuevas ideas, ó de aquella parte de las ciencias demasiado jóven, para concederla plaza en la enseñanza dogmática de las Escuelas y Facultades; el lema del Colegio de Francia, es dar á conocer más especialmente las teorías científicas en el primer momento de su aparicion; así es, que á título de ciencias nuevas la explicacion del griego y los clásicos de la antigüedad, fué dada desde su fundacion; por igual motivo al empezar el siglo XIX, el Colegio de Francia fué el primer terreno donde se operó la trasformacion de los estudios históricos y filosóficos. Bajo este concepto, una cátedra de Química orgánica, consagrada preferentemente á las ideas modernas que se agitan en la ciencia, está, á no dudarlo, dentro del cuadro general del Colegio.

El ilustrado Ministro que dirige la Instruccion pública, solícito en acoger toda idea liberal y progresiva, ha tomado la iniciativa de su ejecucion; ha instituido en este recinto un curso dė Química orgánica y me ha dispensado el honor de aprobar la eleccion de los profesores que me confiaron esta enseñanza.

Una palabra más, señores, tengo un deber que llenar, deber dulce para mí, hácia mi maestro Balard. Entre los profesores que han pedido esta nueva fundacion, hay uno cuya situacion es particular; Balard, en efecto, es profesor de química del Colegio de Francia desde hace catorce años, él ha educado muchas generaciones de químicos. En este estado lo que se le pedia, podia parecer á cualquier espíritu susceptible, una invasion de su derecho, puesto que se trataba de dividir su cátedra; más léjos de oponerse, por cualquier temor infundado por otra parte, pues conocida os es su palabra fácil y brillante, y el mérito de su enseñanza, léjos de oponerse, se ha apresurado á tomar la iniciativa en la peticion, dando así una nueva prueba de su desvelo por la ciencia, de su placentera generosidad bien conocida de todos los que le han escuchado, de todos los que tienen relaciones con él. Despues de haber sido su discípulo y preparador durante diez

años, tengo más que ningun otro el derecho y el deber de rendirle este testimonio público de mi aprecio y reconocimiento. Hé aquí, señores, cómo ha sido establecida esta cátedra y cuál es su objeto.

Hablemos ahora del curso actual; este curso será consagrado á la exposicion de los métodos generales de Síntesis en Química orgánica.

La Química orgánica tiene por objeto el estudio de las materias que existen en los séres vivos; puede efectuarse bajo dos puntos de vista, los dos necesarios y fundamentales, ó sea el de análisis ó el de síntesis. Estas palabras *análisis* y *síntesis* tienen en química una significacion especial, singularmente precisa y más completa que en otro órden cualquiera de ideas. En general estas palabras expresan procedimientos lógicos del espíritu humano que ya descompone una nocion compleja en numerosas nociones más simples ó ya inversamente reconstituye una nocion general con el auxilio de la reunion de multitud de nociones particulares. Ahora bien, cambiad la palabra nocion en la de sustancia y comprendereis lo que significan en química dichas voces; representan una accion real, efectiva, sobre la naturaleza. Para demostraros toda su importancia en la filosofía natural, bastará recordar el análisis del agua descompuesta por la experiencia en hidrógeno y oxígeno y su síntesis reconstituyéndola, siempre experimentalmente, no por simple concepcion del espíritu, y sí con sus dos elementos; doble descubrimiento que representa un gran papel en la fundacion de la química científica hace ochenta años.

En química orgánica, el análisis procede por grados sucesivos, desde luégo se fija en los principios inmediatos, despues en los elementos; empieza demostrando que los séres vivos están formados por la asociacion y mezcla de un número inmenso de principios inmediatos definidos, poco estables, fácilmente alterables por la influencia del calor y los agentes ordinarios de la química mineral; estos principios tan numerosos resultan, casi todos, de la union de cuatro elementos fundamentales, carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno. Compárese este corto número de elementos de las materias orgánicas, con la infinidad de principios inmediatos que forman y su poca estabilidad, y se comprenderá al momento cuántas dificultades se oponen á la síntesis de las materias orgánicas y por qué la síntesis, considerada de

una manera general, ha sido cuestionable por largo tiempo. Sin embargo, la naturaleza la realiza cada momento á nuestra vista; todos los dias vemos á los vegetales formar sus principios inmediatos con los elementos del agua y del ácido carbónico, y á los animales originar otros nuevos por la metamorfosis de los que aquellos produjeron en todos sus órganos.

¿Es cierto que el organismo ejerce alguna influencia sobre las afinidades químicas que tienen lugar en su seno, que él sólo tiene la virtud de ocasionar estas síntesis naturales, actuando con fuerzas diferentes de aquellas propias de la química mineral?

Buffon emitió en el siglo anterior una opinion más radical aun; suponia que existe una materia orgánica animada, universalmente distribuida en las sustancias vegetales y animales; pero esta opinion quedó destruida en el momento que se demostró que los elementos químicos de los séres organizados son los mismos que los de los minerales.

A esta primera concepcion, grosera aun en su sutileza, sustituyó bien pronto la de la accion de la fuerza vital, interviniendo para modificar el juego de las afinidades químicas; esta idéa ha empezado á zozobrar desde el dia que Wöhler, en 1829 reprodujo artificialmente la urea, es decir, uno de los principios inmediatos más importantes de los animales. Sin embargo, esta primera síntesis realizada en una sustancia tan sencilla, permaneció aislada, á pesar de algunas bellas experiencias de Pelouze sobre la trasformacion del ácido cianhídrico en ácido fórmico, y de las de Kolbe sobre la produccion del cloruro de carbono y del ácido acético por el sulfuro de carbono, hasta tal punto, que Berzelius pudo escribir aun en 1849 estas palabras: «En la naturaleza viviente, »los elementos parecen obedecer á otras leyes que en la inorgá»nica..... Si se llegase á hallar la causa de esta diferencia, se »tendria la clave de la teoría de la Química orgánica; más esta »teoría está tan oculta, que no abrigo esperanza alguna de des»cubrirla, cuando ménos al presente.» Y añadia haciendo alusion á la reproduccion de la urea y otros trabajos más modernos: «Y aun cuando llegásemos con el tiempo á obtener con los cuer»pos inorgánicos muchas sustancias de composicion análoga á la »de los productos orgánicos, esta imitacion incompleta es muy »restringida para que podamos esperar producir las sustancias or»gánicas, como lo verificamos en la mayor parte de casos con las in»orgánicas, y lo que confirma el análisis, efectuando su síntesis.»

Algunos años despues Gerhardt escribió en un sentido análogo, «que la formacion de las materias orgánicas dependia de la accion »misteriosa de la fuerza vital, accion opuesta, en lucha constante »con las que estamos acostumbrados á considerar como causa de los »fenómenos químicos ordinarios... Demuestro», dice aun, hablando de su clasificacion «que el químico hace precisamente lo opuesto »que la naturaleza orgánica, quema, destruye, opera por aná-»lisis, mientras la fuerza vital sólo obra por síntesis, reconstru-»yendo el edificio destruido por las fuerzas químicas.»

Estas citas manifiestan el estado de la ciencia hace quince años; he creido necesario hacerlas, porque realizado el progreso, las verdades demostradas parecen tan evidentes, que se cree desde luégo haberlas conocido, olvidándose cuán modernas son, y cuántos esfuerzos han sido necesarios para que prevalezca un punto de vista nuevo.

La ciencia, en efecto, desde hace diez años, ha experimentado un cambio considerable; las ideas sobre la constitucion de las materias orgánicas y sobre la síntesis, se han modificado profundamente; los descubrimientos en este órden han sido tales, que en la actualidad hay pocos químicos á quien no preocupen estas cuestiones, hasta tal punto, que me ha sido dado tomar como objeto del curso actual los métodos generales de Síntesis en Química orgánica; ha poco existian algunos hechos esparcidos y aislados, en el dia poseemos métodos generales. Los trabajos del que os habla, la larga serie de experiencias, mediante las que ha realizado la síntesis de los cuerpos grasos, la síntesis total de los carburos de hidrógeno y de los alcoholes más sencillos, alcoholes y carburos que nadie hasta entónces habia formado con sus elementos, en fin, la obra en la cual formulé en conjunto los problemas de síntesis reducidos por primera vez á un cuerpo de doctrina, poniendo á la vista de todos el fin que se trataba de alcanzar y el camino que convenia seguir por ir más allá, no ha dejado, sin duda, de ejercer influencia en esta nueva evolucion de la Química orgánica.

Señores, hé aquí el momento de señalaros la importancia y el papel de la Síntesis en Química y particularmente en la orgánica. La síntesis, en efecto, puede considerarse ya como comprobando el análisis, ya originando un nuevo órden de problemas recíprocos á los de aquella, ya como medio demostrativo de la identidad de las fuerzas que rigen los fenómenos químicos en la naturaleza mi-

neral y en la orgánica, ya, en fin, como conduciendo especialmente al conocimiento de las leyes generales que rigen las combinaciones químicas.

La consecuencia de la síntesis que se presenta desde luégo es la comprobacion de los resultados del análisis; siempre que nos proponemos reproducir un compuesto químico con los elementos indicados por el análisis, adquirimos la prueba de que conocemos bien y realmente estos elementos y sus proporciones, es decir, que el análisis nada olvidó; pero esta es la más insignificante de las consecuencias deducidas de las investigaciones sintéticas. En efecto, generalizando estas llegamos á ver la ciencia y sus métodos bajo un nuevo punto de vista, todo un nuevo órden de problemas se originan de aquí y son los inversos. Se trata de recomponer lo que ha sido descompuesto, de oponer á toda accion, á toda metamorfosis, la accion, la metamorfosis recíproca. De aquí un punto de vista general y profundo, aplicable á toda la Química orgánica; los métodos sintéticos en oposicion con los analíticos, representan en cierto modo al cálculo integral frente al diferencial. Al conjunto de métodos generales de esta especie, responde necesariamente un órden de ideas científicas y filosóficas; en efecto, á la vez que efectuamos los análisis por la síntesis, á la vez que deducimos la concepcion de problemas inversos, llegamos á nociones de un órden extremadamente elevado, especialmente deducidas de esta. Las ideas generales deducidas por análisis son siempre más ó ménos personales, no se imponen de una manera ineludible al espíritu en tanto no se halle su comprobacion, es decir, en tanto no se demuestra sintéticamente su conformidad con la naturaleza de las cosas, cuya síntesis no se amolda fácilmente á nuestras teorías. Por este medio, pues, es como reconocemos que hemos llegado á las leyes que rigen la composicion de aquellas y no á puras concepciones de nuestro espíritu, propias á lo más para servir de base á clasificaciones artificiales.

La síntesis nos conduce igualmente á demostrar esta verdad capital, que las fuerzas químicas que rigen la materia organizada, son realmente y sin reserva, las que producen las combinaciones en el reino mineral; á este resultado se llegó en el momento que se hubo demostrado que las últimas fuerzas producen los mismos efectos que las primeras y originan las mismas combinaciones; nocion verdaderamente fundamental que el análisis pudo

hacer presentir, pero que fué y es evidentemente impotente para establecerla; así, las leyes químicas á que están sometidas las sustancias orgánicas, son las mismas que las que rigen á las inorgánicas. Llamo vuestra atencion sobre la simplicidad de este resultado, que está en consonancia con la tendencia general en virtud de la que las ciencias se simplifican, á medida que alcanzan mayor grado de perfeccion y tienden más y más á dar cuenta de fenómenos aun inexplicables por las fuerzas ya conocidas; así es como la geología se esfuerza en representarnos todos los cambios porque el mundo ha pasado, por la sola influencia de las causas actuales.

La síntesis, acabo de decirlo, es especialmente apropiada para hacernos conocer las leyes generales de las combinaciones químicas; bajo este punto de vista ofrece fecundidad especial. En efecto, mientras que el análisis se limita al estudio de los compuestos naturales y sus derivados, está procediendo en virtud de una ley generadora, reproduce, no solamente aquellos, que son casos particulares de esta ley, sino otra infinidad que no existieron jamás en la naturaleza. Así que, por ejemplo, se conocieron por el análisis quince ó veinte cuerpos grasos extraidos de los vegetales y de los animales, la síntesis, despues de haber descubierto y establecido la ley general que preside á su composicion y apoyándose en esta ley, puede formar hoy, no sólo estos quince ó veinte, sino cerca de doscientos millones de cuerpos grasos, obtenidos por métodos previstos, como previstas están de antemano sus principales propiedades. Un ejemplo más atrevido: si la Química llegase un dia á pasar el límite hasta aqui inexpugnable que la presentan los cuerpos llamados simples, si llegase á descomponerlos y á componerlos á su vez, la ley general de esta síntesis nos permitiria, á no dudarlo, formar al lado de los elementos actuales infinidad de otros análogos: los dominios donde la síntesis ejerce su potencia creadora, son en cierto modo más extensos que los que al parecer corresponden á la naturaleza.

Terminaré diciéndoos en pocas palabras, cómo procederé en la exposicion que tengo que haceros. Los cuerpos orgánicos están en general formados de cuatro elementos, carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno; expondré cómo se combinan dos á dos, tres á tres, cuatro á cuatro, de manera que reproduzcan los grupos generales de las sustancias orgánicas, tales como los carburos de hidrógeno, los alcoholes, los aldehidos, los ácidos, los éteres, los álcalis y los amidos; nos detendremos, sobre todo, en

la formacion de la primera serie de compuestos con sus elementos, pues este es el orígen de los demás; bajo este punto de vista, los carburos de hidrógeno, su síntesis total y su condensacion progresiva fijará particularmente nuestra atencion. Al lado de los resultados obtenidos, tendré cuidado de señalar los problemas no resueltos; este último punto no es el ménos esencial, porque toda ciencia es ilimitada en su objeto, y con mayor razon sucede esto en Química orgánica, cuya evolucion principió hace cincuenta años y continúa completándose á nuestra vista. Las primeras bases del edificio están colocadas, la primera etapa, si me es permitido expresarme así, ha sido recorrida con los esfuerzos reunidos del análisis y la síntesis; más allá aun quedan problemas importantes, cuya solucion apenas se ha desflorado; entre estos *desideratum*, citaré la formacion de los álcalis naturales y el conocimiento de la constitucion de las materias albuminoideas.

En la exposicion de los resultados obtenidos, nos detendremos en exponer ideas generales más que monográficas, pero haremos su aplicacion reproduciendo con todos sus detalles las experiencias necesarias, demostrando de este modo cómo se alcanzaron algunos de los descubrimientos más importantes en el órden de la Síntesis orgánica, colocándoos, por decirlo así, en el centro de la ciencia; fijando las ideas generales de su realizacion práctica, comprendereis mejor cómo se llevan á cabo los descubrimientos, cómo el espíritu humano procede para acrecentar incesantemente el tesoro de las verdades.

LECCION SEGUNDA.

ESCALA DEL ANÁLISIS Y DE LA SÍNTESIS.

Sumario.—Las sustancias orgánicas son binarias, ternarias ó cuarternarias.—Eliminacion del nitrógeno de las sustancias azoadas.—Eliminacion del oxígeno de los compuestos ternarios.—Condensacion de los diversos carburos de hidrógeno.—Su descomposicion metódica.—Escala del análisis.—Escala de la síntesis.—Combinaciones del carbono é hidrógeno.—Síntesis del gas oleificante.—Reduccion del agua y del ácido carbónico.—Síntesis del ácido fórmico.—Gas de los pantanos.—Sus trasformacion en carburos más condensados.

Combinacion de los carburos de hidrógeno con el oxígeno.—Síntesis de los alcoholes; 1.°, por oxidacion; 2.°, por hidratacion.—Formacion de los aldehidos, de los ácidos, de los éteres, etc.—Síntesis de las materias azoadas.—Derivados nítricos y amoniacales.—Alcalis y amidos.—Síntesis de los cuerpos sulfurados, etc.—Progresos futuros de la ciencia.

Cuatro elementos, el carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, constituyen, por su asociacion, casi todas las materias orgánicas. Esto es lo que nos manifiesta el análisis elemental de las mismas. Las que no contiénen más que dos de estos elementos, son en general carburos de hidrógeno; ya estén formadas de equivalentes iguales de uno y otro elemento, como sucede con la serie de los carburos más importantes de la Química orgánica, ó ya es el número de equívalentes del hidrógeno el que prepondera, ó ya, finalmente, y este caso ocurre muchas veces, es el de los de carbono el más considerable. Como ejemplo de los diversos carburos citaré en la primera serie el gas oleificante, C^4H^4; en la segunda al gas de los pantanos C^2H^4; y en la última la benzina, $C^{12}H^6$; la esencia de trementina, $C^{20}H^{16}$, etc., etc.

Las materias constituidas por tres elementos pueden dividirse en oxigenadas y azoadas; las primeras, es decir, las formadas de carbono, hidrógeno y oxígeno son mucho más numerosas; tales son los alcoholes, cuerpos grasos neutros y ácidos, ácido acético, esencia de almendras amargas, etc., etc. Algunas veces los tres elementos se encuentran combinados por equivalentes iguales, como en el azúcar de uva, $C^{12}H^{12}O^{12}$, el ácido acético, $C^4H^4O^4$ por ejemplo; mas en la mayoría de casos sus proporciones son dife-

rentes, ya que predomine el oxígeno sobre los otros elementos como en el ácido oxálico, $C^4H^2O^8$, ya, y es el caso más general, que el carbono y el hidrógeno sean preponderantes, como en el alcohol, éter, estearina, etc.

Las materias azoadas, es decir, las formadas de carbono, hidrógeno y nitrógeno son infinitamente ménos numerosas que las anteriores, entre ellas se encuentran la anilina, $C^{12}H^7N$, la nicotina, $C^{20}H^{14}N^2$, etc., etc.

Las cuaternarias, ó sean las constituidas por los cuatro elementos son por lo comun de orígen animal; este prupo comprende la fibrina, albúmina, urea, ácido úrico, etc., casi todos los álcalis vegetales vienen á colocarse aquí.

El número de las sustancias orgánicas naturales, que quedan fuera de estos grupos, es extremadamente limitado, están sin embargo algunos principios que contienen azufre, tales como la taurina y la cistina; otras que contienen fósforo como el ácido dioleinofosfórico, una de las materias constitutivas del sistema nervioso, etc. Su estudio no modifica en manera alguna las consideraciones que voy á desarrollar relativamente al análisis y la síntesis de las sustancias orgánicas.

No sólo el análisis manifiesta la existencia de los cuatro elementos principales que acabamos de señalar, como últimos productos de la descomposicion completa de aquellas, sino que tambien este mismo análisis, aplicado con más minuciosidad, permite eliminar uno á uno estos cuatro elementos de una sustancia determinada; en efecto, puede sustraerse el nitrógeno, despues el oxígeno y finalmente el hidrógeno y carbono.

Tratemos desde luégo de separar el nitrógeno y tomemos, para demostrar este primer método de descomposicion, una materia orgánica cuaternaria tal que la urea, $C^2H^4N^2O^2$, ó la asparragina, $C^8H^8N^2O^6$.

Un principio de este género calentado en presencia de la potasa, pierde el nitrógeno que contiene bajo la forma de amoniaco, cuerpo que se reconoce con facilidad por su accion sobre el papel de tornasol enrojecido. Verificada la eliminacion con las convenientes precauciones, puede hacerse sin que haya pérdida simultánea de carbono; ejecutada metódicamente, origina un nuevo principio ternario, es decir, formado de carbono, hidrógeno y oxígeno, pero como se ve exento de nitrógeno, y en el cual el amoniaco sustraido á la sustancia primitiva, es sustituido por

los elementos del agua. Así la urea da ácido carbónico, C^2O^4; la asparragina produce ácido málico, $C^8H^6O^{10}$:

$$C^8H^8N^2O^6 + 2H^2O^2 - 2NH^3 = C^8H^6O^{10}.$$

Lo que acabo de decir se aplica igualmente á las sustancias nitrogenadas ternarias, ó sea á las que no contienen oxígeno. El problema del análisis se encuentra desde luégo simplificado y podemos enunciarle de este modo; dada una materia ternaria oxigenada, quitarla el oxígeno, ó lo que es lo mismo, trasformarla en una binaria. Semejante resultado se obtiene por medio de diversos métodos de reduccion perfectamente estudiados en el dia, y que permiten, en general, sustraer todo el oxígeno contenido en un cuerpo sin tocar á sus elementos carbono é hidrógeno.

Supongamos, por ejemplo, que se quiere sustraer el oxígeno del alcohol; podemos llegar á este resultado por dos reacciones sucesivas, las cuales constituyen un método general: 1.°, haciendo actuar sobre el alcohol un hidrácido, y particularmente el iodidohídrico, en cuyo caso se formará agua y éter iodhídrico, C^4H^5I:

$$C^4H^6O^2 + HI = C^4H^5I + H^2O^2,$$

nuevo compuesto ternario más fácilmente reductible que el alcohol; 2.°, tratando ahora el éter iodhídrico por el hidrógeno al estado naciente, en ciertas condiciones, sustraeremos el iodo y le reemplazaremos por el hidrógeno:

$$C^4H^5I + H^2 = C^4H^6 + HI.$$

Obtienese así un carburo de hidrógeno, el hidruro de metileno, C^4H^6, que representa al alcohol del cual ha desaparecido el oxígeno. Se me podrá objetar que esta solucion no es general; en efecto, el alcohol, $C^4H^6O^2$, es un cuerpo poco oxigenado como lo indica su fórmula, pero lo que acabamos de realizar con él, lo realizaremos igualmente con otros muy oxigenados; hé aquí el ejemplo: la glicerina es de los más oxigenados que se conocen: 1.°, si se hace reaccionar sobre la glicerina, $C^6H^8O^6$ el ácido clorhídrico, se obtiene agua y triclorhidrina $C^6H^5Cl^3$:

$$C^6H^8O^6 + 3HCl = C^6H^5Cl^3 + 3H^2O^2;$$

2.°, si ahora, segun lo hemos hecho con el éter iodhídrico, tratamos la triclorhidrina por el hidrógeno naciente, la quitaremos

sus tres equivalentes de cloro que serán reemplazados por otros tres de hidrógeno:

$$C^6H^5Cl^3 + 6H = C^6H^8 + 3HCl,$$

resultando un carburo de hidrógeno, el hidruro de propileno, C^6H^8 que representa bien la glicerina, privada de todo su oxígeno, sin haber tocado ni á su carbono, ni á su hidrógeno.

Vemos, pues, que es posible en general eliminar el oxígeno de toda combinacion ternaria oxigenada y reducirla al estado de binaria; de esta manera llegamos á un carburo de hidrógeno, el que contiene en la mayoría de casos la misma cantidad de carbono é hidrógeno que el compuesto primitivo, carburo que representa en definitiva el producto del análisis metódico de toda combinacion cuaternaria, formada de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, puesto que es el término del análisis de las combinaciones ternarias que se derivan de estas últimas sustancias. Todas son, pues, reducibles á carburos de hidrógeno, y no por razonamientos *a priori*, no por medio de fórmulas muchas veces ilusorias, sino por descomposiciones reales, fundadas en la aplicacion de métodos generales determinados. Los carburos son, en cierto modo, los radicales fundamentales de todos los demás principios orgánicos.

A ellos, por ahora, van á dirigirse nuestros esfuerzos. Se puede, sometiéndolos á la influencia de una temperatura muy elevada, separar en totalidad sus elementos y obtener el carbono y el hidrógeno al estado elemental; esto completa el análisis de las materias orgánicas; mas esta descomposicion total arroja poca luz sobre su constitucion; en vez de operar su metamorfosis de un solo golpe, es preferible realizarla por grados sucesivos, simplificando poco á poco las combinaciones, ántes de realizar el aislamiento de sus elementos.

Estos grados sucesivos de la descomposicion de los carburos de hidrógeno, son, en efecto, muy numerosos y se diferencian por la diversidad de su condensacion. Entremos en algunos detalles para haceros comprender lo que significa la palabra *condensacion*.

El gas de los pantanos, el más sencillo de los carburos de hidrógeno, tiene por fórmula C^2H^4, esta fórmula corresponde á su equivalente (16); y representa 4 volúmenes, lo que quiere decir que 1 equivalente (16 gramos) de este cuerpo, ocupa un volúmen

cuatro veces mayor que 1 equivalente de oxígeno (8 gramos). Comparemos la condensacion de este primer carburo con la de algunos otros. El gas oleificante tiene por fórmula C^4H^4 = 4 volúmenes, lo que quiere decir, que 1 equivalente de este cuerpo (28 gramos), ocupa un volúmen 4 veces mayor que 1 equivalente (8 gramos) de oxígeno, y el mismo volúmen que 1 equivalente (16 gramos) del gas de los pantanos. Un mismo volúmen encierra, pues, $6 \times 4 = 24$ partes de gas oleificante y $6 \times 2 = 12$ de gas de los pantanos; resultando de aquí que 1 litro del gas primero contiene 2 veces tanto carbono como 1 litro del segundo. Esto es precisamente lo que expresan las fórmulas de estos gases, la una C^2H^4 contiene 2 equivalentes de carbono, C^2; y la otra C^4H^4, 4 equivalentes de carbono C^4; el carbono está 2 veces más condensado en el segundo carburo que en el primero.

Pasemos al tercer carburo más condensado aun, el amileno, el cual tiene por fórmula $C^{10}H^{10}$ = 4 volúmenes; lo que quiere decir que 1 equivalente de vapor de amileno (70 gramos), ocupa un volúmen 4 veces mayor, que 1 equivalente (8 gramos) de oxígeno. A volúmenes iguales, el vapor de amileno (C^{10}) contiene 60 partes de carbono, el del gas oleificante 24, el del gas de los pantanos 12; ó de otra manera, un volúmen de vapor de amileno contiene $2\,^1/_2$ veces tanto carbono como el gas oleificante (C^4), 5 veces tanto que el gas de los pantanos (C^2). De igual manera la esencia de trementina $C^{20}H^{16}$, en volúmenes iguales de su vapor (C^{20}) contiene 2 veces tanto carbono como el vapor de amileno (C^{10}), 5 veces tanto que el gas oleificante (C^4) y 10 veces más que el de los pantanos (C^2).

Si se colocan por órden de condensacion los diferentes carburos de hidrógeno, se obtiene una serie regular, cuyas fórmulas van simplificándose, desde la de los más complejos hasta los ménos condensados; esta escala no es meramente artificial, representa el mismo órden, segun el cual, se procede en el análisis metódico de los mismos. En efecto, estando dado un carburo de hidrógeno muy condensado, tal como la esencia de trementina, puede descomponérsele poco á poco, ya por la accion del calor, ya oxidándole con precaucion, de manera que se obtengan compuestos ménos ricos en carbono.

Puédense tambien obtener desde luégo compuestos que contengan 18 equivalentes de carbono, despues que contengan 16 (ácido terephtálico, $C^{16}H^6O^8$, etc.), seguidamente con 14 (benzila-

mina, $C^{14}H^{9}N$), con 12 (benzina, $C^{12}H^{6}$), con 10, con 8 (ácido butírico, $C^{8}H^{8}O^{4}$), con 6, con 4 (ácido acético, $C^{4}H^{4}O^{4}$), finalmente con 2 (gas de los pantanos, $C^{2}H^{4}$, cloroformo, $C^{2}HCl^{3}$, ácido fórmico $C^{2}H^{2}O^{4}$, ácido carbónico $C^{2}O^{4}$, etc.) término extremo de la simplificacion; así se priva á la molécula primitiva de su carbono por equivalentes sucesivos y disminuye gradualmente, siguiendo una escala regular, la condensacion del carbono contenido, ya en el cuerpo primitivo, ya en sus derivados. Reasumiendo; hemos tomado una sustancia orgánica compuesta de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, desde luégo hemos eliminado el nitrógeno que contenia, habiendo obtenido entónces un nuevo principio formado de carbono, hidrógeno y oxígeno; despues hemos separado el oxígeno, siempre sin tocar al carbono, y se ha producido un cuerpo constituido de carbono é hidrógeno; finalmente, se ha simplificado este carburo de hidrógeno, cambiándole en compuestos nuevos que encerraban ménos carbono bajo el mismo volúmen, es decir, en los que dicho elemento estaba ménos condensado y hemos simplificado por grados esta condensacion hasta llegar, ya á los elementos, ya al agua ó al ácido carbónico. Hé aquí lo que designamos con el nombre de escala del análisis, y más especialmente escala de combustion, en el caso en que procedemos por oxidacion.

Frente á esta escala del análisis vamos ahora á proponernos colocar otra inversa, la de la síntesis; tomaremos por punto de partida la formacion de las materias orgánicas, los productos extremos de su descomposicion, ya el carbono y el hidrógeno, es decir, los elementos mismos, ya estos completamente oxidados ó sea el agua y el ácido carbónico; en este último caso procederemos como lo verifica la misma naturaleza en los séres vivos.

Examinemos sucesivamente estas dos marchas sintéticas:

1.° Partiendo del carbono y del hidrógeno se puede realizar la combinacion directa de estos dos elementos, bajo la influencia del arco voltáico; así se obtiene acetileno:

$$C^{4} + H^{2} = C^{4}H^{2}.$$

Tratado por el hidrógeno naciente, el acetileno se trasforma en gas oleificante:

$$C^{4}H^{2} + H^{2} = C^{4}H^{4}.$$

Una vez obtenidos estos dos carburos, se puede, por los métodos que indicaremos, formar otros compuestos orgánicos; mas antes es preciso indicar la segunda marcha sintética.

2.° Partiendo de los elementos oxidados, es decir, del agua y ácido carbónico, se trasforma éste en óxido de carbono:

$$C^2O^4 - O^2 = C^2O^2.$$

Fijando en él los elementos del agua, da ácido fórmico:

$$C^2O^2 + H^2O^2 = C^2H^2O^4.$$

Por medio del ácido fórmico, se obtiene el gas de los pantanos, C^2H^4, el más sencillo de todos los carburos. Sometido á ciertas influencias, puede experimentar condensaciones sucesivas y producir diversos carburos nuevos, tales como:

El acetileno C^4H^2, el gas oleificante, C^4H^4, en los cuales el carbono está dos veces condensado;

El propileno C^6H^6, en el que el carbono está tres veces más condensado;

La benzina $C^{12}H^6$, en la que el carbono está seis veces más condensado;

La naptalina $C^{20}H^8$, en la que se encuentra dicho elemento diez veces más condensado, etc. De esta manera invertimos la escala de la descomposicion sucesiva de los carburos de hidrógeno; desde luégo se obtienen ciertos carburos sencillos por medio de sus elementos, despues trasformamos estos primeros compuestos orgánicos en carburos más y más condensados. Resultados tan fundamentales, pueden obtenerse por diversos métodos, cuyo número y aspecto se acrecienta cada dia. En el punto de partida, es decir, procediendo de los elementos, los recursos de la síntesis están limitados por la gran estabilidad de las sustancias minerales que se trata de metamorfosear, pero las síntesis llegan á ser más fáciles desde el momento que se obtienen compuestos orgánicos propiamente dichos; á medida que nos elevamos á compuestos más condensados, su número creciente y la movilidad proporcionan á los nuevos esfuerzos de aquella, medios de accion más y más fecundos y por decirlo así ilimitados.

Los carburos de hidrógeno, una vez obtenidos, se puede reconstituir con ellos los cuerpos ternarios por dos métodos diferentes, sea fijando el oxígeno, sea fijando el agua. Se realizan estas dos reacciones por artificios muy análogos á los empleados en química mineral. Hé aquí ejemplos de los dos métodos aplicados á la formacion de los alcoholes.

1.° Oxidando el gas de los pantanos C^2H^4, se obtiene el alcohol metílico $C^2H^4O^2$:

$$C^2H^4 + O^2 = C^2H^4O^2.$$

2.° Fijando el agua sobre el gas oleificante, C^4H^4, se obtiene el alcohol ordinario, $C^4H^6O^2$:

$$C^4H^4 + H^2O^2 = C^4H^6O^2.$$

Tales son los tipos de los dos métodos generales por medio de los que se puede, partiendo de los carburos de hidrógeno, obtener los *alcoholes*; este es un nuevo paso, casi tan decisivo como el primero, porque los alcoholes y los carburos de hidrógeno deben mirarse como los generadores de casi todas las materias orgánicas ternarias y cuaternarias.

Prosigamos la síntesis de las materias orgánicas oxigenadas y la verificaremos oxidando desde luégo los alcoholes, por grados sucesivos.

1.° Sustrayendo hidrógeno de los alcoholes, sin adicionar oxígeno, se obtienen los *aldehidos*; es decir, un nuevo grupo de compuestos propios de la Química orgánica.

Así, sustrayendo 2 equivalentes de hidrógeno del alcohol vínico (bajo la forma de agua), se obtiene un aldehido $C^4H^4O^2$:

$$C^4H^6O^2 + O^2 = C^4H^4O^2 + H^2O^2.$$

Del mismo modo, el alcohol benzílico produce esencia de almendras amargas ó aldehido benzóico:

$$C^{14}H^8O^2 + O^2 = C^{14}H^6O^2 + H^2O^2.$$

Del mismo modo aun, el alcohol camfólico ó alcanfor de Borneo, da aldehido camfólico, es decir, alcanfor ordinario:

$$C^{16}H^{18}O^2 + O^2 = C^{20}H^{16}O^2 + H^2O^2.$$

Este grupo de aldehidos, obtenido por sustraccion de los alcoholes, de 2 equivalentes de hidrógeno, es muy importante; comprende la mayor parte de las esencias oxigenadas naturales.

2.° Si se lleva más lejos la oxidacion de los alcoholes, se obtienen los ácidos, y con la misma cantidad aun de carbono que los alcoholes generadores.

Sea el alcohol vínico, oxidándole sobre la proporcion de oxígeno que corresponde al aldehido, se obtiene ácido acético:

$$C^4H^6O^2 + O^4 = C^4H^4O^4 + H^2O^2.$$

Esta reaccion es general; así el alcohol benzílico da de igual modo ácido benzóico:

$$C^{14}H^8O^2 + O^4 = C^{14}H^6O^4 + H^2O^2.$$

Se puede fijar mayor cantidad de oxígeno y obtener nuevos ácidos, tales como el glicólico con el alcohol vínico:

$$C^4H^6O^2 + O^6 = C^4H^4O^6 + H^2O^2.$$

De igual manera, con el alcohol propílico se obtiene el ácido láctico:

$$C^6H^8O^2 + O^6 = C^6H^6O^6 + H^2O^2.$$

Si vamos más allá, se forman ácidos con 8 equivalentes de oxígeno, tales como el sucínico, $C^8H^6O^8$; otros con 10 equivalentes de oxígeno, como el málico, $C^8H^6O^{10}$; con 12, como el tartárico, $C^8H^6O^{12}$, etc., etc.; en general, los ácidos orgánicos resultan de la oxidacion de los alcoholes. Vése, pues, como partiendo de los carburos pueden obtenerse alcoholes, despues los aldehidos y finalmente los ácidos.

Estas tres clases no comprenden todavía todas las sustancias orgánicas oxigenadas; pero se obtienen multitud de compuestos ternarios combinando entre sí las sustancias de los grupos que preceden. Haciendo reaccionar los ácidos sobre los alcoholes, reresultan los éteres compuestos; combinando los alcoholes entre sí, se obtienen los éteres mistos, etc., etc.

En resúmen, el conjunto de los compuestos ternarios, formados de carbono, hidrógeno y oxígeno, se halla comprendido en los grupos anteriores, estos son los fundamentales y acabais de ver de qué principios generadores puede ser deducida la síntesis. Para que no omitais nada esencial, debo deciros que quedan aun algunos grupos particulares, fuera de los fundamentales; tales son los cuerpos pirogenados, que he reunido bajo el nombre de *fenoles*, y las *acetonas*. Pero la síntesis de estos principios no exige la intervencion de nuevas ideas; se efectúa por medio de los carburos de hidrógeno ó de sus derivados, siempre en virtud de las mismas nociones generales. Réstanos ocuparnos de la síntesis de las materias azoadas.

Los métodos empleados para fijar el nitrógeno sobre una sustancia orgánica son en el fondo idénticos á los usados en química mineral; consisten en hacer reaccionar sobre los compuestos binarios y ternarios, ya el amoniaco, ya las combinaciones oxigenadas de nitrógeno; de aquí resultan dos series diferentes de compuestos.

Los que se derivan del amoniaco, son los únicos que tienen

sus análogos ó idénticos en la naturaleza; en cuanto á los que se derivan del ácido nítrico, son artificiales. Es bueno añadir, que muchas veces por medio del hidrógeno naciente, se puede pasar de estos á los primeros.

Los cuerpos derivados del amoniaco forman dos grupos, los *álcalis* y los *amidos*. Los primeros caracterizados por su funcion química, derivan en general de la union del amoniaco con las materias oxigenadas diversas, haciendo el papel de alcoholes ó de aldehidos. Los segundos, derivan de la del amoniaco con los ácidos ó con materias oxigenadas, desempeñando el papel de ácidos.

A fin de demostrar cómo puede ejecutarse la síntesis de estas dos clases de cuerpos, es decir, de los álcalis y de los amidos, tomemos, por ejemplo, la urea. Esta sustancia, puede considerarse como un álcali ó mejor un amido. Se deriva de una sal amoniacal privada de los elementos del agua: en efecto, la urea tiene por fórmula $C^2H^4N^2O^2$, la de un carbonato neutro de amoniaco ménos el agua:

$$C^2O^4,2NH^3,H^2O^2 - 2H^2O^2 = C^2H^4N^2O^2.$$

Para efectuar la síntesis de la urea, será suficiente llegar á combinar el ácido carbónico con el amoniaco, con separacion de agua. Creo deber entrar en algunos detalles para demostrar cómo se realiza en la práctica la aplicacion de un principio general de síntesis.

Se obtiene la urea haciendo reaccionar el ácido carbónico naciente sobre amoniaco libre, naciente tambien; por ejemplo, si se hace actuar el gas cloroxicarbónico $C^2O^2Cl^2$ sobre el amoniaco; en esta reaccion el primer gas representa el ácido carbónico naciente, porque, en efecto, el agua descompone al cloroxicarbónico, produciendo ácido carbónico y clorhídrico:

$$C^2O^2Cl^2 + H^2O^2 = C^2O^4 + 2HCl.$$

De igual modo con el amoniaco dará:

$$C^2O^2Cl^2 + 2NH^3 = C^2H^4N^2O^2 + 2HCl.$$

Esta síntesis puede realizarse por otros muchos procedimientos, tales como la reaccion del amoniaco sobre el éter carbónico $(C^4H^5O)^2, C^2O^4$; la accion del amoniaco sobre el ácido ciánico, C^2HNO^2, otro amido del ácido carbónico, etc., precisamente el último procedimiento que he citado fué puesto en práctica

por Wöhler. La teoría de todos estos procedimientos, cualesquiera que sean, se refiere siempre á la accion del ácido carbónico naciente sobre el amoniaco. Podria citar otros muchos ejemplos de síntesis realizados por el método general, el cual permite asimismo obtener cierto número de álcalis naturales, tales como la glicolamina, la leuzina, etc. Sin embargo, el mayor número de los mismos no se hallan en este caso; la quinina, la morfina, estricnina y veratrina, etc., no se han podido reproducir hasta el dia; pero este contratiempo es preciso atribuirlo más á la imperfeccion del análisis que no nos ha proporcionado sino las fórmulas empíricas de estos álcalis, sin darnos á conocer el agrupamiento de sus elementos, que á la impotencia de los métodos sintéticos; así no es temeridad predecir al presente, que la realizacion de estas síntesis importantísimas podrá obtenerse con el auxilio de las mismas ideas generales, es decir, por la combinacion del amoniaco con ciertos cuerpos oxigenados.

Lo que acabamos de decir, relativo á los álcalis orgánicos, puede aplicarse á los cuerpos de orígen animal, tales como la albúmina, fibrina, oseina, etc., que desempeñan tan gran papel en la Anatomía y Fisiología. Atendiendo á sus reacciones, es fundado considerarles como amidos, pero su análisis es muy imperfecto en el estado actual de nuestros conocimientos.

Para que este estudio sea completo, nos falta hablar de las sustancias que contienen azufre, fósforo, etc. Su produccion sintética se refiere á las mismas consideraciones que las relativas á las materias precedentes. En todos los casos basta hacer reaccionar compuestos minerales muy sencillos y muy conocidos sobre los principios orgánicos formados de carbono, hidrógeno y oxígeno. En general se obtendrán todos los cuerpos que contienen azufre, haciendo actuar, ya el ácido sulfhídrico, ya el ácido sulfúrico, ya otros compuestos sulfurados minerales, sobre sustancias oxigenadas convenientemente elegidas. Sea la síntesis de la esencia de mostaza:

$$C^8H^5NS^2.$$

Se hace desde luégo accionar el sulfuro de carbono sobre el amoniaco y se obtiene ácido ciánico sulfurado (sulfociánico), C^2NHS^2 y este ácido reaccionando á su vez al estado naciente sobre alcohol allílico, $C^6H^6O^2$, produce esencia de mostaza:

$$C^6H^6O^2 + C^2HNS^2 - H^2O^2 = C^8H^5NS^2.$$

De igual modo para la síntesis de la taurina :

$$C^4H^7NS^2O^6,$$

ó amido etilenosulfúrico, se hace obrar el ácido sulfúrico anhidro, sobre el gas oleificante ó sobre el alcohol, y se obtiene así ácido etilenosulfúrico (isethiónico) $C^4H^6S^2O^8$. Haciendo reaccionar en seguida este ácido sobre el amoniaco en condiciones convenientes, se obtiene un amido que no es otra cosa que la taurina:

$$C^2H^6S^2O^8 + NH^3 - H^2O^2 = C^4H^7NS^2O^6.$$

Así es como conseguimos efectuar la reproduccion de las sustancias orgánicas, por via de combinaciones sucesivas, despues de haber estudiado sus descomposiciones ; así es como oponemos á la escala del análisis la escala recíproca de la síntesis. En este nuevo órden de conquistas científicas, un campo inmenso he recorrido ya, un campo no ménos vasto permanece aun sin recorrer.

Los métodos generales que acabamos de señalar, han sido demostrados como aplicables á multitud de reproducciones de cuerpos naturales, y nosotros no sabemos fijar límites á su progreso ; resta, es indudable, mucho que hacer aun, pero este estado de cosas no debe mirarse como condicion de inferioridad; toda ciencia en via de desarrollo, encuentra á cada instante más problemas que los que ha resuelto ; tal es la condicion de la Química orgánica; lo que os he dicho de los álcalis vegetales y de los cuerpos albuminoideos, os manifiesta cuáles son los fundamentales que hay que estudiar.

LECCION TERCERA.

CONSTITUCION QUÍMICA DE LOS CUERPOS.

Sumario.—La reproduccion sintética de los compuestos naturales esclarece su constitucion.

De la constitucion de los cuerpos bajo el punto de vista de la ciencia positiva.—Propiedades químicas y físicas.—Compuestos secundarios.—Compuestos unitarios.

En la leccion anterior hemos comparado la escala de la síntesis y la del análisis; hemos formado desde luégo los carburos de hidrógeno más sencillos con los elementos, despues otros carburos por la condensacion de aquellos; y de seguida obtuvimos los alcoholes por la oxidacion de los carburos y por su deshidratacion; los alcoholes deshidrogenados nos dieron los aldehidos, estos oxidados á su vez han producido ácidos, finalmente, la combinacion recíproca de los cuerpos de estos diferentes grupos, han engendrado los éteres. Luégo pasamos á la síntesis de los principios azoados, amidos y álcalis, y los hemos preparado por la accion del amoniaco sobre otros exentos de azoe.

La norma de la Síntesis orgánica se encuentra ya trazada á vuestra vista, no nos queda más que precisar el cuadro, exponiéndoos el desarrollo de los métodos y de las aplicaciones particulares. Pero ántes de entrar en estos detalles, creo útil insistir acerca de la luz que la síntesis derrama en toda cuestion relativa á la composición de los principios orgánicos, sean naturales, ó artificiales.

Hablemos primero de los principios naturales.

Las síntesis juega aquí un papel principal; para demostrarlo bastará citar un ejemplo tomado de la historia de los cuerpos grasos naturales. En sus investigaciones clásicas sobre este órden de compuestos, Chevreul, concluyó formulando dos hipótesis sobre su constitucion, sin decidirse por ninguna; segun una de ellas, la glicerina y los ácidos grasos que se encuentran en la mayor parte de sus descomposiciones, preexisten en cierto modo en el seno de los cuerpos generadores; segun la segunda, al contrario, un cuerpo graso neutro está formado directamente de carbono, hidrógeno y oxígeno, y estos tres elementos se agrupan de dife-

rente manera, segun la naturaleza de las fuerzas á las cuales el cuerpo está sometido; la glicerina y el ácido graso se originan en determinadas condiciones; pero en otras diferentes, pueden resultar otros compuestos, que nada tengan de comun con la glicerina y el ácido graso.

Entre estas dos hipótesis, que el análisis dejó indecisas, la síntesis se ha decidido por una. A la vez que ha reproducido cada cuerpo graso natural por la reunion de la glicerina y del ácido graso correspondiente, ha resuelto el problema de su constitucion y la ha sujetado á una ley generadora fecunda en consecuencias.

Lo que ofrece principal interes en las reproducciones de los compuestos naturales efectuadas hasta el presente, es que nos hacen conocer las afinidades que pueden dar nacimiento á estos compuestos, y que refieren el problema de su composicion á los mismos datos que el de la constitucion de los artificiales. Cualquiera que sea el orígen químico de un cuerpo que se encuentre en la naturaleza, podemos afirmar que su formacion debe depender de las mismas reacciones fundamentales que empleamos para reproducirle en nuestros laboratorios; esta es una simple cuestion de mecánica. Todos sabemos que para levantar un peso existen medios diversos y en número infinito para ejecutarlo, ya la caida de otro peso, ya el de una masa de agua, ya el esfuerzo de una máquina movida por el viento, por el vapor, por la electricidad, ya aun, la fuerza elástica de un resorte, la de un hombre, la de un animal. Cualquiera que sea la diversidad de estos procedimientos, siempre es un mismo fenómeno mecánico el que se produce, y se produce con el mismo gasto de trabajo. De igual modo en Química orgánica, pueden emplearse artificios muy diversos para la formacion de un compuesto determinado, ya en los laboratorios, ya en los séres vivos, mas cualquiera que sean estos, realizan siempre la misma accion fundamental por el juego de las afinidades químicas.

La síntesis nos da á conocer los más sencillos de entre estos artificios; afirma la existencia de un principio comun, que se encuentra en el fondo de todos los procedimientos; proporciona el medio de remontarse hasta este principio, y desde el momento que se ha llegado á él, él es el que designa las condiciones necesarias y determinantes que preceden á la formacion de las materias orgánicas naturales. Así, por ejemplo, la estearina puede obtenerse por la combinacion directa de la glicerina y del ácido esteárico;

cualquiera que sea la diversidad de vias seguidas para formarla; su produccion artificial se refiere siempre á esta misma condicion fundamental, hacer reaccionar la glicerina libre ó al estado naciente sobre el ácido esteárico libre ó naciente. Esta es una nocion general adquirida por aquella y se presenta con un carácter de imposicion tal, que nos es permitido afirmar que se aplica igualmente á la síntesis de la estearina, y más en general, á la de los cuerpos grasos neutros de los séres vivos. Todas las veces que se presenta una sustancia de esta naturaleza, se debe concebir la preexistencia ó la produccion simultánea del ácido graso y de la glicerina generadóres. Sucede aquí como en el fenómeno mecánico que hemos tomado ha poco como ejemplo, cualquiera que sea el medio empleado para elevar el peso, debemos encontrar los datos que resultan del estudio directo de los esfuerzos producidos por la caida de un peso idéntico.

Reasumiendo, en la formacion de los compuestos naturales, en apariencia las condiciones aparecen cambiadas, las afinidades en virtud de las que esta tiene lugar son las mismas que en nuestros laboratorios; el problema de la constitucion de las sustancias naturales es el mismo que el de las artificiales.

Examinemos qué luz puede proporcionarnos la síntesis en el estudio de la composicion de los cuerpos.

Pero ántes ¿qué significa esta palabra, *constitucion* de los cuerpos? Esta es palabra muchas veces empleada, pero no siempre ha recibido una significacion precisa. La composicion de los cuerpos puede ser mirada de dos maneras:

1.° Bajo el punto de vista de la ciencia positiva, es decir, de las relaciones exactas que existen entre los hechos;

2.° Bajo el punto de vista de la ciencia especulativa, es decir, de las concepciones imaginadas por el espíritu humano para representarse las cosas.

Bajo el primer punto de vista, la constitucion de un cuerpo expresa: *la reunion de las propiedades físicas y químicas de este cuerpo referidas á las relaciones más sencillas y más generales que establece la experiencia.* Tomemos un ejemplo para precisar las ideas; sea el éter benzóico: representamos este cuerpo por la fórmula $C^{18}H^{10}O^{4}$, que expresa cierto número de hechos á saber. 1.°, que está formado de tres elementos, carbono, hidrógeno y oxígeno; 2.°, que estos elementos tienen entre sí ciertas relaciones de peso; 3.°, que el equivalente del éter benzóico es igual

á 150, es decir, que si se hace reaccionar la potasa sobre él, será necesario, para que la accion sea completa, que reaccionen un equivalente de potasa, KO,HO (47 partes); un peso de éter benzóico, $C^{18}H^{10}O^4$ igual á 150 partes. Hé aquí cierto número de hechos fundamentales en la historia del éter benzóico.

Procedamos ahora á un estudio analítico más profundo de este compuesto. Hagamos desde luégo actuar el agua sobre él y le descompondremos, obteniendo alcohol y ácido benzóico:

$$C^{18}H^{10}O^4 + H^2O^2 = C^4H^6O^2 + C^{14}H^6O^4.$$

Si en vez del agua es la potasa la que se hace reaccionar, se obtiene alcohol y benzoato de potasa:

$$C^{18}H^{10}O^4 + KO,HO = C^4H^6O^2 + C^{14}H^5O^3,KO.$$

Si es un óxido cualquiera, resultará alcohol y un benzoato de este óxido:

$$C^{18}H^{10}O^4 + MO,HO = C^4H^6O^2 + C^{14}H^5O^3,MO;$$

y de igual modo en infinidad de reacciones análogas, formaremos siempre alcohol y ácido benzóico ó alguna de sus sales.

En lugar de los álcalis hagamos actuar los ácidos, el ácido clorhídrico, por ejemplo, y obtendremos ácido benzóico y éter clorhídrico:

$$C^{18}H^{10}O^4 + HCl = C^4H^5Cl + C^{14}H^6O^4.$$

El ácido benzóico se encuentra aquí desempeñando igual papel que en la reaccion del agua y de los álcalis; el alcohol se halla igualmente, no libre, sino combinado con el cuerpo agente; en efecto, el éter clorhídrico es precisamente el producto de la reaccion del alcohol sobre el ácido clorhídrico:

$$C^4H^6O^2 + HCl = C^4H^5Cl + H^2O^2.$$

Observamos, pues, en definitiva, los mismos productos en la descomposicion, ácido benzóico y alcohol, que con el agua y los óxidos. Con los demás ácidos, se obtienen reacciones completamente análogas.

Pasemos á fenómenos de otro órden.

Si se ataca al mismo éter benzóico por cuerpos oxidantes,

tales como el ácido crómico, el nítrico, etc., se obtiene desde luégo, dirigiendo su accion, aldehido y ácido benzóico:

$$C^{18}H^{10}O^4 + O^2 = C^4H^4O^2 + C^{14}H^6O^4.$$

Aquí se encuentra el ácido benzóico, el alcohol ha desaparecido, siendo reemplazado por el aldehido; y no puede ser de otra manera, porque hemos operado en condiciones en que si existe el alcohol se trasforma en aldehido. Si la oxidacion es más enérgica resultan ácidos benzóico y acético:

$$C^{18}H^{10}O^4 + O^4 = C^4H^4O^4 + C^{14}H^6O^4.$$

El ácido acético representa aquí al alcohol, porque es uno de los productos de su oxidacion.

Si la accion es más enérgica aun, se obtienen ácidos benzóico y oxálico, producto que representa siempre al alcohol y que contiene igual número de equivalentes de carbono:

$$C^{18}H^{10}O^4 + O^6 = C^4H^2O^8 + C^{14}H^6O^4.$$

Para continuar esta enumeracion de metamorfosis del éter benzóico, oxidémosle por un hidrato alcalino, es decir, por un procedimiento muy diferente, y obtendremos esta vez un benzoato y un acetato. Estos son los mismos ácidos que los anteriores:

$$C^{18}H^{10}O^4 + 2\,(KO,HO) = C^4H^3O^3,\,KO + C^{14}H^5O^3,\,KO + H^4.$$

Llevando más léjos la misma reaccion, llegaremos al gas de los pantanos, cuerpo derivado de los acetatos y por consiguiente del alcohol; y á la benzina derivada del ácido benzóico:

$$C^{18}H^{10}O^4 + 4\,(KO,HO) = C^2H^4 + C^{12}H^6 + 2\,(C^2O^4,K^2O^2) + H^4.$$

Reasumiendo, si examinamos las diversas reacciones que acaban de ser enumeradas, vemos que en todas hay produccion, ya de alcohol y ácido benzóico, ya de ciertos cuerpos engendrados por la descomposicion de uno y otro.

La constitucion del éter benzóico puede, pues, ser representada, bajo el punto de vista del análisis, considerándole como una combinacion del alcohol y del ácido benzóico, nocion simple y que satisface á todas las reacciones.

La síntesis proporciona la prueba de esta hipótesis, porque haciendo reaccionar los dos cuerpos indicados por el análisis, el alcohol y el ácido benzóico, se obtiene éter benzóico. No sólo esto

demuestra la hipótesis especial fundada sobre el análisis de un caso particular, sino que procede en virtud de una ley general. En efecto, el alcohol no actúa solamente sobre el ácido benzóico, sino que tambien sobre los demás ácidos, se une á ellos de igual modo, formando éteres compuestos; mas aun, recíprocamente acontece en general lo mismo con todos los ácidos con relacion al alcohol; hé aquí cómo la síntesis da una nocion nueva y se adquiere una ley general.

Pero volvamos al éter benzóico y precisemos más y más las deducciones que resultan del estudio precedente. Despues de los hechos que acaban de exponerse, nos fundamos, si decimos que aquel está formado por la union del alcohol y del ácido benzóico con eliminacion de agua. Traduzcamos este hecho en fórmulas y tendremos la ecuacion siguiente;

$$C^{18}H^{10}O^4 = C^{14}H^6O^4 + C^4H^6O^2 - H^2O^2.$$

Esta es la que llamamos *ecuacion generatriz* ó *ecuacion de constitucion;* ecuacion que reasume de la manera más simple el conjunto de reacciones del éter benzóico, tanto bajo el punto de vista del análisis, como del de la síntesis; no implica hipótesis alguna, expresa sencillamente una ley deducida de hechos comprobados.

Hé aquí nuevas consecuencias que se enlazan de la manera más directa; esta ley se extiende, no solamente á las propiedades químicas, sino tambien á las físicas del éter benzóico y conduce á prever multitud de propiedades generales comunes á todos los cuerpos análogos, es decir, á todos los éteres. Representa, en efecto, todas las propiedades que dependen de masas relativas de alcohol y de los ácidos generadores, comparados con el éter que engendran; entre ellas, unas pueden ser comprobadas de un modo rigoroso, otras aproximadamente.

Empecemos por la densidad gaseosa. El volúmen ocupado por un peso de ácido benzóico, correspondiente al equivalente $C^{14}H^6O^4$, más el de un peso de alcohol correspondiente al equivalente $C^4H^6O^2$, ménos el del de un peso de agua correspondiente á H^2O^2, es precisamente igual al ocupado por un peso de éter benzóico que corresponde al equivalente $C^{18}H^{10}O^4$.

Esta ley rigorosamente verdadera para los cuerpos anteriores tomados bajo la forma gaseosa, rige igualmente, pero con carácter de aproximacion, para los mismos en el estado líquido.

Los calores específicos, dan una aplicacion no ménos notable de las mismas ideas. En efecto, la cantidad de calor necesaria para elevar á 1 grado la temperatura, un peso dado de éter benzóico es aproximadamente igual al necesario, para elevar 1 grado el peso de alcohol y de ácido benzóico que se han formado, con tal que se reste el calor necesario para elevar 1 grado el del agua eliminada en el acto de la combinacion.

Otro tanto ocurre con la cantidad de calor producido por la combustion del éter benzóico, es sensiblemente igual á la suma del de la combustion de sus componentes, ácido y alcohol; el agua, cuerpo completamente quemado, no es tomada en cuenta.

En resúmen, la ley que hemos establecido, considerando el éter benzóico como una combinacion del ácido benzóico y del alcohol y que hemos formulado por la ecuacion generatriz:

$$C^{18}H^{10}O^{4} = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{4}H^{6}O^{2} - H^{2}O^{2}$$

representa la constitucion física del éter benzóico, así como la química, y es por otra parte independiente de toda hipótesis sobre la agregacion molecular interior.

Estas consideraciones nos conducen á representar de una manera análoga la composicion de todos los éteres compuestos; á la de los cuerpos grasos neutros pueden igualmente aplicarse las mismas nociones fundamentales. El estudio de todos estos cuerpos nos lleva á reasumir sus propiedades, ó dicho de otra manera, á expresar su constitucion por una fórmula sencilla y muy exacta, porque todos ellos son susceptibles de ser descompuestos y reproducidos de un modo general segun dos agrupamientos distintos, que se relacionan con las diversas reacciones bajo formas idénticas ó equivalentes. Todo el sistema de sus propiedades físicas y químicas se reasume en una ley única y característica que representa esta dualidad, que es la que enuncio reuniendo todos estos cuerpos bajo el nombre de *compuestos secundarios*.

Al lado de estas sustancias, existen otras, dotadas de propiedades muy diferentes y que designo con el nombre de *compuestos unitarios*. Se trata de los que pueden ser, ya descompuestos, ya producidos de diferentes maneras, y sin enlace alguno general entre los mismos.

Sea por ejemplo el gas oleificante:

$$C^{4}H^{4}$$

Descompuesto por el calor en ciertas condiciones, da acetileno é hidrógeno:

$$C^4H^4 = C^4H^2 + H^2;$$

en otras da carbon y gas de los pantanos:

$$C^4H^4 = C^2H^4 + C^2;$$

y finalmente, en otras todavía, carbon é hidrógeno completamente aislados:

$$C^4H^4 = C^4 + H^4.$$

Hé aquí tres descomposiciones del gas oleificante, muy diferentes las unas de las otras.

A pesar de la simplicidad de este compuesto, sabemos trasformarle aun en otras muchas materias; así, por ejemplo, actuando por oxidacion, puede cambiarse el gas oleificante en ácido acético:

$$C^4H^4 + O^4 = C^4H^4O^4,$$

en ácido oxálico:

$$C^4H^4 + O^{10} = C^4H^2O^8 + H^2O^2,$$

así tambien, llevando más adelante la oxidacion, en ácido carbónico y agua:

$$C^4H^4 + O^{12} = 2C^2O^4 + 2H^2O^2.$$

Entre todas estas reacciones, no se entreve ninguna relacion necesaria, más que la que resulta de la composicion elemental del gas oleificante.

Igual divergencia existe, bajo el punto de vista de las propiedades físicas de dicho gas, comparadas con las de sus derivados. Limitándome á una sola, bastará decir que la cantidad de calor desprendida por la combustion de un equivalente de él, $C^4H^4 = 28$ gramos, es muy diferente de la producida por los pesos reunidos del gas de los pantanos $C^2H^4 = 18$ gramos y del carbono $C^2 = 12$ gramos, que resultan de su descomposicion.

En casos de este género, el análisis no nos permite reasumir los resultados, en una relacion comun de descomposicion, expresando la constitucion del cuerpo, como lo hemos hecho para con el éter benzóico; la síntesis no avanza tampoco más. A la verdad, esta permite reproducir el gas oleificante con los diferentes cuer-

pos que acabamos de obtener de su análisis, lo cual consigue por procedimientos diversos y sin dejarnos vislumbrar relacion alguna necesaria y general, entre las diferentes reacciones que se ponen en juego.

Estos hechos nos conducen á agrupar las materias orgánicas en dos categorías muy distintas:

1.ª De los compuestos secundarios, que se fraccionan en muchos grupos determinados, siempre los mismos, y de los que se puede admitir en cierto modo su preexistencia, porque pueden ser reproducidos por combinaciones de grupos comunes que se encuentran en todas sus reacciones analíticas.

2.ª De los compuestos unitarios, que se subdividen al contrario en cuerpos diferentes, sin enlace comun entre sí, y variable segun las condiciones en las que el fraccionamiento se ha realizado. Su síntesis se efectúa por reacciones tan independientes entre sí como las de su análisis.

Tal es la distincion que creo debo establecer entre los compuestos orgánicos, y esta distincion capital la reproduciré sin cesar en el curso de estas Lecciones, porque sirve de eje, por decirlo así, á todas las experiencias sintéticas.

LECCION CUARTA.

CONSTITUCION QUÍMICA DE LOS CUERPOS.

(Continuacion y conclusion.)

Sumario.—De las fórmulas simbólicas.—Sus ventajas y su imperfeccion.—Representacion natural de los fenómenos expresados por estos símbolos.

El conocimiento de la constitucion de los cuerpos exige la intervencion de datos dinámicos.—De los fenómenos producidos en el acto de la combinacion.

Representacion de estos fenómenos.—Progresos futuros de la ciencia.—De la síntesis en los estudios relativos á la constitucion de los cuerpos.

La constitucion de un cuerpo representa, bajo el punto de vista de la ciencia positiva, la reunion de propiedades químicas y físicas del mismo, referidas á sus relaciones las más sencillas y generales que han sido establecidas por la experiencia. Esto es lo que he tratado de demostrar por medio de algunos ejemplos, tomados del estudio de las sustancias orgánicas; ahora vamos á pasar á otro órden de consideraciones más seductoras en cierto modo, pero que no tienen el mismo grado de certidumbre. En efecto, las nociones generales que he expuesto, bajo el punto de vista de la ciencia positiva, pueden reasumirse simbólicamente con mucha brevedad y claridad aparente; se consigue esto por las *fórmulas* llamadas *racionales.* Al recordar el sistema de estos símbolos, no nos olvidemos de remontarnos hasta su significacion primera, cuanto hay en ellos de preciso y cierto descansa sobre la constitucion positiva de los cuerpos, tal como acabamos de definirla.

Distinguimos las fórmulas racionales segun que se aplican á los compuestos unitarios ó á los secundarios; aplicadas á los primeros, tal como el gas oleificante; me parece no tienen razon de ser y además son arbitrarias, porque no responden á una unidad efectiva en el principio de las reacciones para estos cuerpos; la fórmula representa únicamente el equivalente, no puede ser fraccionada. Mas no sucede lo mismo con la de los segundos; hemos visto, en efecto, lo recordareis bien, que entre los numerosos compuestos de la Química orgánica, existe una clase muy gene-

ral de cuerpos, susceptibles de ser representados en su formacion, en tódas sus reacciones, en todas sus propiedades exenciales, por la asociacion de dos muy sencillos. Hemos exprêsado esta asociacion por una ecuacion generatriz que reasume su composicion, tal es el éter benzóico. Estos son los únicos que pueden representarse con algun rigor por las fórmulas llamadas racionales, capaces de reasumir á la vez sus diversos modos de originarse y los de descomponerse; en esta circunstancia, en efecto, se puede recurrir á las fórmulas racionales que derivan por via abreviada de la reaccion fundamental, es decir, de la ecuacion generatriz.

Sea, por ejemplo, el éter benzóico; hemos representado su composicion por la siguiente:

$$C^{18}H^{10}O^4 = C^{14}H^6O^4 + C^4H^6O^2 - H^2O^2.$$

Para abreviar esta ecuacion se supondrá que el ácido benzóico está expresado por la formula

$$C^{14}H^5O^3,HO,$$

fórmula en la que el agua puede ser reemplazada por 1 equivalente de un álcali ó de un óxido cualquiera.

Por otra parte, podemos asimilar el alcohol á un hidrato alcalino y considerarle como hidrato de óxido de etilo, C^4H^5O,HO; el éter benzóico será despues comparable á una sal y podrá representarse por la fórmula racional siguiente: $C^4H^5O,C^{14}H^5O^3$. Tambien puede designársele por esta otra fórmula racional, $C^{14}H^5(C^4H^5)O^4$, en la cual se le considera como ácido benzóico, $C^{14}H^6O^4$, en el que 1 equivalente de hidrógeno ha sido reemplazado por el radical etilo C^4H^5. Otros sistemas de fórmulas puede aun ser adoptados. Pero es preciso no olvidar jamás que entre todas éstas hipótesis, una sola es la real, la del alcohol; en cuanto al etilo y á su óxido no son más que suposiciones detras de las que es necesario ver siempre al alcohol, si se razona con rigor.

En los casos de este género, todos los símbolos son buenos con tal que designen los grupos fundamentales y no sean más complejos que las ecuaciones que representan de una manera abreviada. Pero es necesario siempre tomarlos por lo que son, es decir, por un convenio más ó ménos cómodo, sobre todo bajo el punto de vista de la enseñanza, más necesariamente incompleto. Esta última observacion debe tenerse constantemente en la memoria, á

causa de la tendencia inevitable, en virtud de la que el espíritu humano sustituye las abstracciones á las realidades, lo cual facilita el razonamiento, pero á riesgo de cercenar la naturaleza.

Para haceros comprender mejor hasta que punto estas fórmulas son puramente convencionales y que es fácil encontrar su inexactitud, vamos á recordar algunos de los derivados de la glicerina. La glicerina $C^6H^8O^6$ puede combinarse con los ácidos y formar numerosos compuestos, comparables con los éteres por su formacion y descomposicion; su constitucion se expresará con todo rigor por las ecuaciones generatrices análogas á la del éter benzóico; tal es, por ejemplo, la de la tribenzoicina, ó éter tribenzóico de la glicerina:

$$C^6H^8O^6 + 3C^{14}H^6O^4 - 3H^2O^2 = C^{48}H^{20}O^{12},$$

que puede abreviarse de la misma manera que la del éter benzóico escribiendo por ejemplo:

$$C^6H^5O^3,\ 3C^{14}H^5O^3;$$

aquí $C^6H^5O^3$ es el óxido de allylo, es decir, de un radical C^6H^5 análogo al etilo. Puede aun considerarse como formada por la reunion de 3 equivalentes de ácido benzóico, $C^{14}H^6O^4$, en cada uno de los que otro de hidrógeno, H, es reemplazado por este mismo radical allylo, lo que se escribiría del siguiente modo:

$$\begin{matrix}(C^{14}H^5O^4)^3 \\ C^6H^5\end{matrix}$$

por comparacion con

$$\begin{matrix}C^{14}H^5O^4 \\ |H\end{matrix}$$

ó bien puede mirarse como glicerina, en la cual 3 equivalentes de hidrógeno son reemplazados por el radical del ácido benzóico, es decir, que la glicerina estando representada por el símbolo

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5 \\ H^3\end{matrix}\right\} O^6$$

y el ácido benzóico por el

$$\left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^2 \\ H\end{matrix}\right\} O^2$$

se escribirá la tribenzoicina,

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5 \\ (C^{14}H^5O^2)^3\end{matrix}\right\} O^6$$

Estas fórmulas pueden ser cómodas en más de una ocasion, pero siempre que se desee discurrir acerca del cuerpo que representan con algun rigor y sin temor de equivocarse, se debe entonces

volver á considerar, no los radicales ficticios allylo y benzoilo, sino el cuerpo real, la glicerina.

De igual modo, la triclorhidrina, $C^6H^5Cl^3$, ó éter triclorhídrico de la glicerina, debe ser representada si no se quiere hacer alguna hipótesis, por la ecuacion generatriz

$$C^6H^5Cl^3 = 3HCl + C^6H^8O^6 - 3H^2O^2$$

si se prefiere mirar la triclorhidrina como una combinacion del radical allylo, basta la fórmula siguiente:

$$(C^6H^5)Cl^3$$

la cual expresa un tricloruro de dicho radical. Pero esta última notacion ofrece un doble inconveniente; por una parte la palabra *allylo* expresa, no sólo un radical hipotético, sino tambien un carburo que realmente existe; y que tiene la propiedad efectiva de combinarse con el cloro, el bromo, el iodo, etc. Luégo si la experiencia prueba que el allylo no reproduce así ni la triclorhidrina, ni algun otro de los compuestos glicéricos, aunque su nombre y su fórmula hayan sido propuestos para representarlos simbólicamente, de aquí nace una confusion grave entre las propiedades de los cuerpos simbólicos, y las de los cuerpos reales, expresados ambos por la misma fórmula é igual nombre.

Otra dificultad se presenta si se quiere reemplazar en general la glicerina por el radical allylo en los razonamientos como convendria hacerlo si la notacion simbólica fuese en realidad equivalente á la experimental; existen cierto número de combinaciones de la glicerina, análogas de todo punto á los éteres precedentes por la manera de formarse y por sus reacciones, cuya constitucion positiva es por consecuencia la misma, y sin embargo sus fórmulas son tales, que la existencia del allylo no puede ya admitirse; tal es, por ejemplo, la glicerida diclorhídrica de la tercera especie, compuesto que yo habia designado en un principio con el nombre de epidiclorhidrina y que corresponde á la fórmula

$$C^6H^4Cl^2.$$

Este cuerpo se produce en virtud de la ecuacion siguiente:

$$C^6H^4Cl^2 = 2HCl + C^6H^8O^6 - 3H^2O^2.$$

regenera la glicerina en las mismas condiciones en que la triclorhidrina la reproduce; sin embargo, la composicion de este nuevo cuerpo, no permite evidentemente construir su fórmula por medio del radical allylo.

Estos hechos acusan con claridad la insuficiencia de los símbolos, y no alguna diferencia importante en la constitucion de los cuerpos; en efecto, los dos á que me refiero están formados por medio de la glicerina y del ácido clorhídrico, en los dos casos es posible regenerar la primera y el segundo, sometiendo sus éteres á acciones semejantes; su constitucion positiva, ya bajo el punto de vista analítico, ya bajo el sintético, debe pues ser mirada como igual.

Para hacer concebir más claramente estas ideas un poco abstractas, sustituyamos á los símbolos las imágenes materiales correspondientes, y de esta manera veremos mejor los casos en que aquellos son aplicables y en los que son defectuosos. Valgámonos de un mismo ejemplo, el éter benzóico; supongamos desde luégo conforme á la primera fórmula llamada racional:

$$C^{14}H^5O^3, C^4H^5O,$$

que es la combinacion del alcohol y del ácido la que produce este éter; una molécula de agua se ha separado del alcohol y una segunda del ácido; si imaginamos la del alcohol, $C^4H^6O^2$, representada por la figura siguiente:

C	C	H	H	H	O
C	C	H	H	H	O

y la del ácido benzóico, $C^{14}H^6O^4$ por esta otra

O	H	H	H	H	C	C	C	C	C	C	C
O	O	O	H	H	C	C	C	C	C	C	C

es evidente, que despues de la sustraccion de una molécula de agua en cada cuerpo, las figuras que representan los compues-

tos trasformados serán, para el alcohol convertido en óxido de étilo

C	C	H	H	H	O
C	C	H	H		

y para el ácido benzóico reducido al estado anhidro

		H	H	H	C	C	C	C	C	C	C
O	O	O	H	H	C	C	C	C	C	C	C

llevando más allá nuestra ficcion, nos veremos precisados á representar el éter benzóico por la reunion de estas dos últimas figuras, en la que las dos moléculas combinadas estarán en cierto modo encajadas y reunidas la una á la otra

C	C	H	H	H	O	H	H	H	C	C	C	C	C	C	C
C	C	H	H	O	O	O	H	H	C	C	C	C	C	C	C

Hé aquí una primera representacion figuráda de la constitucion de un éter, tal cual se supone por la fórmula racional

$$C^4H^5O,C^{14}H^5O^3,$$

representacion que es suficiente en tanto que no se trata más que de los éteres oxácidos, todos susceptibles de ser figurados de una manera análoga á la precedente; pero no sucede lo mismo con los éteres de hidrácidos.

Sea, en efecto, el éter clorhídrico, C^4H^5Cl; su constitucion positiva está caracterizada por la fórmula siguiente:

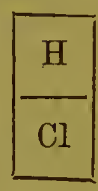
$$C^4H^6O^2 + HCl - H^2O^2 = C^4H^5Cl.$$

Aquí no podemos construir como más arriba en el interior del compuesto, una figura que represente el óxido de etilo, puesto que el cuerpo que obtenemos carece de oxígeno; es necesario re-

troceder hasta el radical etilo. En estas condiciones representemos el alcohol como anteriormente

C	C	H	H	H	O
C	C	H	H	H	O

y el ácido clorhídrico por esta figura



Nos vemos precisados á emplear una colocacion diferente de la que ántes nos sirvió; sustraeremos del alcohol una molécula ficticia HO^2 á fin de que quede el etilo

C	C	H	H	H
C	C	H	H	

y al ácido clorhídrico otra de H, y queda una de cloro

Cl

de esta manera podemos llegar á la representacion del éter clorhídrico, el cual expresamos por la figura siguiente

C	C	H	H	H
C	C	H	H	Cl

Se ve que ha sido preciso modificar la notacion para representar el segundo compuesto; esta segunda, más comprensiva que la primera, es suficiente para los dos casos en que nos hemos fijado, pero se podria, continuando esta discusion sobre otros compuestos, sobre los glicéricos, por ejemplo, señalar nuevos casos en los que la segunda tambien llega á ser defectuosa.

En efecto, en la fórmula de los compuestos más sencillos que la glicerina puede formar con los oxácidos, tales como la monoestearina y la monoacetina:

$$C^{10}H^{10}O^{8} = C^{4}H^{4}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - H^{2}O^{2},$$

basta suponer, en lugar de la glicerina, $C^6H^8O^6$, el resto $C^6H^7O^5$, que representa á aquella privada del 1 equivalente de agua, y que juega el mismo papel que el óxido de etilo, y se obtendrá de esta manera el símbolo siguiente para representar la monoacetina:

$$C^{4}H^{3}O^{3}, C^{6}H^{7}O^{5}.$$

El cual es suficiente para la mayor parte de las gliceridas monoácidas; pero en la fórmula de los compuestos análogos á la diacetina:

$$C^{14}H^{12}O^{10} = 2C^{4}H^{4}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2H^{2}O^{2};$$

es necesario retroceder hasta el resíduo más deshidratado, $C^6H^6O^4$:

$$(C^{4}H^{3}O^{3})^{2}, C^{6}H^{8}O^{4};$$

en la de los compuestos de órden más elevado, es decir, en las gliceridas triácidas, tales como la triacetina:

$$C^{18}H^{14}O^{12} = 3C^{4}H^{4}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 3H^{2}O^{2},$$

iríamos más léjos aun y tendriamos que recurrir al resíduo más sencillo, $C^6H^5O^3$:

$$(C^{4}H^{3}O^{3})^{3}, C^{6}H^{5}O^{3}.$$

Más aun, si queremos formular los éteres derivados de los hidrácidos, tales como la monoclorhidrina, $C^6H^7ClO^4$, la diclorhidrina, $C^6H^6Cl^2O^2$, la triclorhidrina, $C^6H^5Cl^3$, tenemos que volver atras sin cesar y recurrir á nuevos resíduos comparables al etilo, tales como, $C^6H^7O^4$; $C^6H^6O^2$; y en fin, C^6H^5. Este último radical, que conviene en los casos más generales y que puede ser sustituido á los precedentes, porque es más sencillo, no es bastante todavía para representar todas las eliminaciones de elementos, que pueden tener lugar en la formacion de las combinaciones clorhídricas de la glicerina, como lo acabamos de demostrar, hablando de la epidiclorhidrina; y sin embargo todos estos cuerpos tienen la

misma constitucion positiva, puesto que están representados por ecuaciones generatrices semejantes, y poseen las mismas propiedades y reacciones fundamentales.

En general, un compuesto orgánico, uniéndose con otro compuesto, puede perder parte de sus elementos y reconstituirse de seguida por la fijacion de los elementos perdidos; pero el resíduo comun las más veces á un gran número de combinaciones secundarias, cambia sin embargo en otras; tales ó cuales elementos variables de la molécula primitiva, pueden ser separados, sin que pierda la propiedad de reconstituirse, en condiciones idénticas para todas las combinaciones secundarias que de ella se deriven. La constitucion positiva de los formados así, permanece la misma, puesto que las reacciones son las mismas, á no ser que la variabilidad de los resíduos ó radicales ficticios obligue á variar las fórmulas llamadas racionales. Cualesquiera que puedan ser las ventajas que resulten de su uso, no representan, pues, bajo el punto de vista de la realidad, de una manera rigorosa, el conjunto de reacciones de los cuerpos, asimismo bajo el punto de vista ponderal. En cuanto á las demás propiedades expresadas por la palabra *constitucion*, las fórmulas actuales están todavía más lejos de representarlas. Ciertos detalles son aquí precisos. Hasta ahora no nos hemos ocupado de consideraciones que se refieren á los equivalentes, al peso, al volúmen de los gases, etc., en una palabra, nuestras fórmulas y figuras se refieren casi exclusivamente á consideraciones ponderales y puramente estáticas; mas para concebir las propiedades actuales de un cuerpo compuesto, es necesario hacer intervenir otros datos que dependen de las condiciones en las que se formó, y los fenómenos que tienen lugar en el momento mismo de la combinacion.

Si combinamos, por ejemplo, un principio tal que el agua, con dos cuerpos pertenecientes á una misma clase, como la barita y la magnesia, los fenómenos tendrán lugar de diferente manera: en uno de los dos casos, reaccion brusca, enérgica, gran desprendimiento de calor; en el otro, reaccion lenta y produccion de calor apenas sensible; á esta diversidad en aquellos, se sigue otra no menor en los cambios á los que dió nacimiento. Los cuerpos resultantes pueden tener fórmulas que se correspondan, pero el agua en la barita es retenida con una energía muy diferente que en la magnesia; el volúmen de la primera anhidra, habrá experimentado un cambio distinto que en la segunda, en una palabra, las

propiedades físicas y químicas han variado muy diversamente, á pesar de la semejanza de las fórmulas.

La union del potasio con el oxígeno, comparada á la del cobre ó de la plata con este elemento, da lugar á diferencias aun más sorprendentes; se observa desde luégo que las combinaciones se efectuan con desigual facilidad, el óxido de plata ni aun puede obtenerse directamente; las cantidades de calor producidas son extremadamente diferentes; y si comparamos al mismo tiempo las relaciones que existen entre las propiedades físicas de cada óxido y las de su metal, tales como la densidad, calor específico, etc., encontraremos diferencias que corresponden á las que han presidido en las combinaciones. Me limitaré á un sólo carácter, y bastará decir que el volúmen ocupado por el potasio, K, es mayor que el del hidrato de potasa, KO,HO, que se origina al combinarse con el oxígeno y despues con el agua, este metal, pues, ha sufrido una contraccion enorme en el acto de la combinacion; el cobre, y la plata sobre todo, no presentan nada comparable. En resúmen, el problema de la constitucion de los cuerpos, es decir, de las relaciones que existen entre sus propiedades y las de los elementos, depende, no sólo del peso de los que se han unido, no sólo de la funcion química del cuerpo resultante, sino tambien de los fenómenos que han tenido lugar en el momento de la combinacion.

Insisto sobre estos hechos, porque considero esencial demostrar que nuestras fórmulas ponderales y con mayor razon los simbolismos abreviados con que pueden sustituirse, no expresan, real y sólidamente, más que una sola cosa, el peso y los equivalentes; las nociones de funcion química no pueden ser incluidas sino imperfectamente. En cuanto á la constitucion, propiamente dicha, fuera de las relaciones ponderales, las fórmulas no nos dan más que una idea incompleta y mutilada, cualquiera que sea el artificio empleado en su disposicion: para concebir esta constitucion, las nociones estáticas y las fórmulas que de ellas se deducen no bastan, es necesario que intervengan consideraciones dinámicas, que no expresan las actuales; si se llega un dia á reasumir el conjunto de estas nociones por signos, á consecuencia de una serie de nuevos progresos realizados en las teorías generales de la química, se puede afirmar que estos signos no se parecerán en nada á los que empleamos hoy.

Para representaros con más claridad el problema completo

de la constitucion de los cuerpos compuestos, voy á emplear el mismo artificio que hoy se emplea, voy á ensayar el figurarme lo que pasa en las combinaciones químicas, segun las ideas que es permitido formarnos en la actualidad.

Un cuerpo simple ó compuesto, puede ser considerado como constituyendo cierto sistema de partículas materiales, gozando de una masa determinada, mantenidas á distancia unas de otras, y animadas cada una de velocidades y movimientos propios, movimientos de rotacion, de traslacion, etc,; ciertos de estos cambian con la temperatura y otras diversas circunstancias; la reunion de los mismos es lo que les caracteriza y la que determina los efectos variados que producirán sobre otros y sobre nuestros sentidos en particular.

Sea ahora un segundo cuerpo, es decir, un segundo sistema de partículas, caracterizado igualmente por su masa, naturaleza y velocidad del movimiento de que está animado. Para que una accion química, tal como la combinacion, tenga lugar entre ellos, es necesario desde luégo efectuar la mezcla de los dos sistemas que los constituyen: entónces pueden presentarse dos casos que podemos figurárnoslos de la manera siguiente:

1.° Las fases de sus movimientos concuerdan ó presentan una medida comun;

2.° Aquellas no tienen una comun medida (1).

En este último caso, no podrán reunirse en grupos complexos, idénticos entre sí; es condicion que parece excluir todo fenómeno químico propiamente dicho; tal es el del oxígeno y nitrógeno puestos en contacto á la temperatura ordinaria.

Si al contrario las fases de los movimientos particulares concuerdan, ó si tienen igual medida, las partículas se unirán dos á dos, ó bien una á dos, dos á tres, etc., y formarán un nuevo sistema de otras complexas, animadas de movimientos propios, iguales para los grupos semejantes, y caracterizados, en fin, por su masa, que es la suma de las componentes, y por la naturaleza, intensidad y direccion de sus movimientos, que es la resultante de los que estaban animadas las partículas de aquellos. Sin embargo, en el momento en que tiene lugar la combinacion, hay ciertos choques y frotamientos, y por consecuencia cierta pérdida

---

(1) Indico estas hipótesis para fijar las ideas, pero sin concederlas un valor real.

de fuerza viva, que se traduce por desprendimiento de calor, de electricidad, y tambien por efectos mecánicos de proyeccion y de traslacion, propiamente dicha, cual se observa en los cuerpos detonantes.

Si nos fijamos en esta imágen de los fenómenos de la combinacion química, se comprenderá al momento, que en un cuerpo compuesto no existen elementos, propiamente hablando, las masas se conservan, pero no los movimientos correspondientes de que estaban animadas y que eran el orígen de la mayor parte de sus propiedades. En el ácido clorhídrico, por ejemplo, no hay ni cloro, ni hidrógeno, sí un sistema nuevo de partículas, animado de movimientos nuevos; de igual modo en el gas oleificante, no hay ni carbono, ni hidrógeno; en el alcohol, ni carbono, ni hidrógeno, ni oxígeno.

No se sabe, pues, representar la constitucion de un cuerpo compuesto por la simple disposicion de las fórmulas, porque el conocimiento de los elementos de los cuerpos no es bastante para hacernos conocer las relaciones que existen entre los movimientos de las partículas primitivas y el de las complexas que resultan; será necesario tener en cuenta en los símbolos, los cambios ocurridos en la velocidad y direccion de aquellos, y las pérdidas de fuerza viva, bajo la forma de calor, electricidad, etc., que se han efectuado en el acto de la combinacion.

Las fórmulas actuales de cualquier modo que sean escritas, no expresan nada referente á este punto de la constitucion de los cuerpos; representan en cierto modo el estado estático y no el dinámico; luégo es sólo por una pura abstraccion como distinguimos la materia de los movimientos de que está animada; estas dos cosas son inseparables en realidad, y sin ellas no se podrá jamás concebir la constitucion de una sustancia simple ó compuesta.

Pero nuestra ciencia está en este punto poco adelantada; para alcanzar el fin que nos proponemos aquí, será preciso descubrir relaciones generales y nuevas cuyo progreso está subordinado á la gran teoría de la equivalencia mecánica de las fuerzas naturales, há poco introducida en las ciencias físicas y que trasforma hoy las nociones fundamentales; en vista del adelanto rápido de esta teoría, se puede igualmente prever la trasformacion completa de los principios generales de la química. Entónces en vez de estudiar, como lo hacemos hoy, las reacciones

particulares de cada sustancia individualmente, se hará el de las leyes generales que presiden á las reacciones y cuya aplicacion comprenda todos los casos particulares, aproximándose en esto á los métodos de investigacion y enseñanza seguidos en física.

En el estudio relativo á la constitucion de los cuerpos, el papel de la síntesis, no es ménos importante que en las aplicaciones fisiológicas; en efecto, no sólo pone de manifiesto las relaciones ponderales y los generadores de los compuestos, sino que su concurso es necesario desde el momento que se quiere conocer lo que pasa en el acto de formarse los cuerpos, precisamente con igual título que el de la análisis, para demostrar los fenómenos producidos en el momento que se destruyen. La síntesis va más lejos que el análisis como instrumento de estudios de este género, pues nos proporciona medio de modificar á nuestro antojo las condiciones bajo las que se efectuan las combinaciones y de reproducir los mismos fenómenos generales sobre series completas de cuerpos, de manera que se sostenga constantemente en cierto número de entre ellos, tal ó cual género de condiciones que se desean estudiar, para modificarlas despues gradualmente, pasando de unos compuestos á otros análogos; así se varían una á una aquellas que son capaces de determinar las relaciones entre las propiedades físicas y las químicas de los mismos. Este es el método más seguro para estudiarlas de una manera rigorosa.

LECCION QUINTA.

SÍNTESIS DEL ACETILENO POR LA COMBINACION DIRECTA DEL CARBONO CON EL HIDRÓGENO.—DISCUSION DEL MÉTODO.

Sumario.—Síntesis del acetileno por la combinacion directa del carbono con el hidrógeno.—Aparatos.—Detalles sobre la experiencia.—Acetiluro cuproso.—Regeneracion del acetileno.

Condiciones necesarias para dar á una síntesis carácter demostrativo.—Pureza de las primeras materias.—Su orígen.—Aplicacion al carbon y su purificacion.—El cuerpo debe ser aislado en sustancia.

El acetileno es un cuerpo intermedio entre los hidruros combustibles de la química mineral y los demás carburos de hidrógeno.

Hemos trazado el cuadro general de los métodos mediante los que puede realizarse la síntesis de los principios orgánicos y señalado las consecuencias que resultan de esta formacion, relativamente á la constitucion de los compuestos químicos; ahora es necesario entrar en el detalle de las experiencias sintéticas, con el objeto de demostraros de qué manera las consideraciones generales adquieren carácter positivo por su aplicacion particular.

El fin que nos proponemos es inmenso, su desarrollo comprende la Química orgánica en toda su extension; seria temerario proponerse recorrerla en el curso actual; nos limitaremos á fijar con demostraciones ciertas nuestro punto de partida, es decir, la síntesis de los carburos de hidrógeno y la de los alcoholes, orígen y fundamento de todas las demás.

Dos son los caminos que pueden seguirse en la síntesis de los carburos de hidrógeno, ó con más extension, en la de las materias orgánicas.

1.° Partir de los elementos, es decir, del carbono é hidrógeno;

2.° Partir de estos mismos oxidados, es decir, del ácido carbónico y del agua; esta marcha ofrece de notable, el ser semejante á la que la naturaleza emplea para formar las materias orgánicas en los vegetales.

Hoy nos ocuparemos de la síntesis de los carburos de hidrógeno, mediante los elementos.

En este órden de experiencias, la primera consiste en formar

un carburo de hidrógeno, el acetileno, por la combinacion directa del carbono con el hidrógeno:

$$C^4 + H^2 = C^4H^2,$$

y esta síntesis sirve de punto de partida para las demás formaciones. Nada más fácil que realizarla, aunque esta union directa haya sido por largo tiempo mirada como imposible.

Se combina, en efecto, el hidrógeno y el carbono, como lo he experimentado, sometiéndoles simultáneamente á la influencia del arco voltáico; basta producirle entre dos polos de carbon, en el seno de una atmósfera de hidrógeno.

Describamos el aparato, con el auxilio del cual se practica esta experiencia tan notable; la combinacion se realiza en el interior de un globo de vidrio, conocido generalmente con el nombre de *huevo eléctrico*, tiene dos vértices y forma de un elipsoide de revolucion; las extremidades de los ejes mayores llevan orificios cerrados por tapones, cada uno de estos tiene dos agujeros atravesados por tubos de vidrio. Uno de los tubos permite el acceso del hidrógeno, y el otro al reóforo de la pila, es decir, á un alambre metálico que se ajusta al mismo mediante otro tubo de caoutchouc, y penetrando en él á frotamiento suave, sin permitir, á pesar de esto, la comunicacion interior con la atmósfera ambiente; la extremidad exterior del alambre metálico puede estar unida á voluntad, con uno de los polos de la pila. La extremidad interior de este mismo, lleva un cilindro de carbon de retortas (1). Igual disposicion se observa en la parte opuesta.

Se empieza por extraer el aire contenido en el globo, con el auxilio de una corriente rápida de hidrógeno puro, prolongándola durante un cuarto de hora por lo ménos; si se limita á algunos minutos, el aire que quedaria en el aparato podria formar mezcla detonante, que se inflamaria en el momento que se estableciese el arco voltáico. Estando el *huevo* lleno de hidrógeno, se ponen en comunicacion las dos varillas metálicas con los polos de una pila formada próximamente con 50 elementos de Bunsen; se aproximan los dos carbones hasta el contacto, haciendo penetrar las varillas que los sostienen, despues se separan hasta obtener el arco, teniendo cuidado de restablecerle cada vez que se interrumpa por la disminucion de los carbones.

(1) Se da el nombre de *carbon de retortas*, al resíduo que queda en estas vasijas en la destilacion seca y contínua de las sustancias grasas. *(N. del T.)*

El acetileno se origina al momento:

$$C^4 + H^2 = C^4H^2,$$

en la proporcion de 10 á 12 centímetros cúbicos por minuto, proporcion considerable, si fijamos nuestra atencion en la pequeñez de la superficie del carbon calentada por el arco; la mitad del carbon perdido por los polos se trasforma en acetileno, la otra mitad se dispersa en polvo que se adhiere á las paredes del vidrio.

El acetileno se produce aquí á vuestra vista, pero ès un gas invisible, y son necesarias nuevas pruebas para demostrar su existencia; para alcanzarlo, se desaloja á medida que se forma, haciendo que continúe la corriente de hidrógeno, el gas que se desprende ahora posee olor particular; la llama es más iluminante. y da, al arder, agua y ácido carbónico; mas estos son caractéres generales y resultan de una mezcla de hidrógeno y acetileno; para poner más de manifiesto la presencia de este y aislarle, le empeñaremos en una combinacion insoluble y característica, la de acetileno cuproso, el cual se obtiene haciendo pasar aquel á través de una disolucion de cloruro cuproso amoniacal, bajo la forma de un precipitado rojo de sangre y cuya existencia comprueba de la manera más acabada la del acetileno. Pero ántes de estudiar especialmente este precipitado, creo de utilidad dar algunos detalles prácticos sobre las sustancias empleadas en este experimento, á fin de que pueda ser reproducido por cada uno de vosotros cuando se necesite.

Hé aquí como se prepara el cloruro cuproso amoniacal; se empieza por disolver óxido cúprico en ácido clorhídrico concentrado, se introduce en esta disolucion muy ácida de bicloruro, así obtenida, un exceso de torneaduras de cobre, manteniéndolo todo fuera del contacto del aire: al cabo de algunas horas, el líquido aparece incoloro, por la subsiguiente trasformacion del bicloruro en protocloruro; una porcion de este se precipita muchas veces bajo la forma de una sal blanca y cristalina. Se añade al líquido amoniaco hasta que el precipitado que se forma al prinprincipio se redisuelva, resultando entónces una disolucion que será incolora, si se ha conseguido evitar por completo el contacto del aire, pero esta condicion, casi imposible de realizar, no es indispensable para el éxito del experimento; así que en general el líquido aparece coloreado de azul por una pequeña cantidad de bióxido de cobre.

El reactivo preparado de esta manera, tiene la propiedad de reaccionar sobre el acetileno, producciendo un precipitado rojo de acetileno cuproso. Me refiero á la reaccion con el acetileno puro.

Algunos detalles aun sobre este acetiluro que nos proporciona uno de los elementos esenciales de nuestra demostracion. Cuando acaba de ser precipitado, es un cuerpo rojo de sangre, en copos ligeros y voluminosos cuya composicion es C^4HCu^2 (1): es el acetileno en el que 1 equivalente de hidrógeno es reemplazado por otro doble de cobre, de igual modo que 1 equivalente de hidrógeno del súlfido-hídrico, HS, es reemplazado por 2 equivalentes de cobre en el sulfuro cuproso.

La fórmula siguiente explica la reaccion que le produce:

$$C^4H^2 + Cu^2Cl + NH^3 = C^4HCu^2 + NH^3,HCl.$$

Esta reaccion es de una sensibilidad extraordinaria, tanto que permite demostrar la presencia del acetileno en multitud de mezclas gaseosas, y particularmente en todos los gases hidrocarbonados que han experimentado la influencia prolongada de una temperatura roja. Sea, por ejemplo, el gas del alumbrado, basta hacerle atravesar durante uno ó dos minutos á través del reactivo para obtener precipitado; la formacion de éste puede ponerse de manifiesto de una manera más perceptible aun, llenando de dicho gas un frasco seco de cabida de uno ó dos litros; si de seguida se introducen algunos centímetros cúbicos del reactivo, y se cierra el frasco, se ven precipitarse abundantes copos rojos que tapizan sus paredes. Para dar idea de la sensibilidad de esta reaccion, bastará decir que un litro del gas del alumbrado contiene todo lo más algunas décimas de centímetro cúbico del acetileno; así, pues, el protocloruro de cobre amoniacal, nos proporciona un medio precioso para recoger y concentrar el acetileno. Se presta además á su generacion. En efecto, si se trata el acetiluro de cobre por el ácido clorhídrico, se obtiene acetileno, de igual modo que si se tratase un sulfuro por dicho ácido, se obtendria hidrógeno sulfurado:

$$C^4HCu^2 + HCl = Cu^2Cl + C^4H^2.$$

Volvamos ahora á nuestra experiencia fundamental; veis que

(1) Contiene además cierta cantidad de óxido cuproso, Cu^2O, que no es necesario tomar en cuenta en las explicaciones que siguen.

despues de haber hecho reaccionar el carbono y el hidrógeno bajo la influencia del arco eléctrico, dirigimos el gas á los frascos de locion que contienen cloruro cuproso amoniacal, que al momento obtenemos un precipitado rojo de acetiluro de cobre, precipitado extremadamente voluminoso, lo que hace que la reaccion sea más aparente. El acetileno así obtenido, puede reproducirse en un estado de pureza absoluta; en efecto, despues de habér persistido en la marcha de la operacion por algun tiempo, se reune el precipitado, se le lava y se trata por el ácido clorhídrico, elevando un poco la temperatura; se opera con aparato dispuesto para recoger el gas en el baño hidrargiro-neumático, á medida que se desprenda. Como este gas es tan interesante, conviene llenar de antemano el aparato de ácido carbónico, y de esta manera se puede recoger la totalidad, sin que se pierda la parte empleada en desalojar el aire de aquel, se absorbe de seguida dicho ácido por la potasa y queda el acetileno puro y sin pérdida alguna.

Antes de proseguir me parece necesario hacer algunas observaciones sobre el procedimiento que hemos practicado en esta operacion primera, á fin de demostrar que los descubrimientos no descansan sólo sobre èl enunciado de ciertos resultados que se asegura haber obtenido, sino sobre todo, en la marcha rigorosa de una demostracion experimental y sobre el exámen crítico de las pruebas y procedimientos puestos en ejecucion; exámen tan usado en tiempo de Gay-Lussac y de Berzelius y en la actualidad en bastante descuido.

En toda síntesis, para que los resultados sean demostrativos, es necesario tener en cuenta cuatro cosas esenciales:

1.ª La pureza de las primeras materias empleadas;

2.ª Su orígen;

3.ª La necesidad de obtener los cuerpos naturales y no sus derivados, lo que es indispensable para que sea permitido comprobar todas sus propiedades;

4.ª La identidad de caractéres del compuesto artificial con los del compuesto natural, que nos proponemos reproducir. Despues insistiremos sobre este último punto, mas en la síntesis del acetileno que nos ocupa ahora, no tenemos que discutirle, por ser artificial este; examinemos, pues, los tres primeros puntos.

1.° *Pureza de las materias primeras.*—Las razones que obligan á emplear aquellas puras, son diversas; las unas tienen relacion sobre todo para en el caso en el que los productos obtenidos

son poco abundantes, las otras conciernen á la posibilidad de las reacciones. Si las materias primeras son impuras, no se obtienen los nuevos productos más que en pequeña cantidad, y entónces es difícil establecer el verdadero orígen y discernir si derivan de las principales ó de sus impurezas. Citemos algunos ejemplos de errores que pueden cometerse despreciando esta precaucion. Destilando los sulfovinatos, muchos prácticos han obtenido un carburo de hidrógeno que presenta la composicion, el punto de ebullicion, y sin duda tambien la condensacion del amyleno; pero este carburo se obtiene en cantidad tan pequeña, que 5 kilógramos de los primeros apenas si producen algunos gramos; el orígen de un cuerpo tan poco abundante debe considerarse dudoso, en razon á las impurezas que contiene el alcohol empleado; este cuerpo, en efecto, contiene probablemente como acontece, á ménos de no tomar precauciones especiales, trazas de alcohol amílico, luego este es un orígen de amyleno en las reacciones. Bien pronto señalaré casos de esta naturaleza al hablar de la purificacion del carbono.

Las impurezas de las primeras materias pueden ejercer otro género de influencia, hasta en los productos formados en cantidades considerables. En efecto, sucede en muchos casos que las materias extrañas mezcladas con otros cuerpos, aun en pequeña cantidad, impiden ó determinan ciertas reacciones de las sustancias más abundantes: así una mezcla de hidrógeno y oxígeno detona, cuando los gases son puros, bajo la influencia del musgo de platino, pero bastan algunos vestigios de ciertos carburos de hidrógeno, tales como el gas olèificante, para impedir tenga lugar la combinacion en las mismas condiciones. Sucede al contrario, algunas veces, que indicios de un cuerpo extraño ocasionan reacciones, que sin él, no se hubiesen efectuado; así el hidrógeno fosforado gaseoso, no es espontáneamente inflamable al aire si no contiene una pequeñísima cantidad de fósfuro líquido. La pureza de las primeras materias, es, pues, indispensable para la certidumbre de las síntesis.

2.° *Orígen de las materias primeras.*—No carece de importancia; en general, para que un experimento de síntesis tenga una significacion absoluta, es necesario que los productos con los cuales se haya hecho, den lugar á los mismos efectos cualquiera que sea su orígen; es necesario especialmente evitar que sean el resultado de la descomposicion del cuerpo que nos propongamos

reconstituir; de otro modo, la síntesis no presentará más que un carácter relativo y particular, porque giraría en una especie de círculo vicioso. Se conocen, en efecto, muchos casos en los que tal sustancia que proviene de un compuesto determinado, le regenera mucho más fácilmente; que otra de diferente orígen; así ciertos óxidos metálicos, por ejemplo, cuando se les reduce por el hidrógeno á la temperatura más baja posible, pueden de seguida regenerarse espontáneamente bajo la influencia del oxígeno á la temperatura ordinaria; los de cobre y hierro se encuentran en este caso.

Estas condiciones de pureza y orígen son muchas veces muy difíciles de observar con relacion á las materias orgánicas, sobre todo, acontece esto con las que se refieren al caso que actualmente nos ocupa, el de la formacion de las mismas por medio de sus elementos. El hidrógeno, á la verdad, es fácil de obtener al estado de pureza absoluta, pero no acontece lo mismo con el carbono. Este elemento se nos presenta, en general, bajo la forma de carbon (carbon de madera, cok, metálico, etc., etc.), en definitiva todos de orígen orgánico y en su consecuencia, retienen diversas impuridades. Si por ejemplo, se calienta en un tubo pequeño un pedazo de carbon de madera, se desprende una mezcla de vapor de agua y gases empireumáticos, éste, pues, no es puro, sino una mezcla del cuerpo simple carbono con diferentes compuestos muy complicados. El de las retortas del gas, resultado de la descomposicion de los carburos de hidrógeno á una temperatura elevada, le acompañan vestigios de compuestos orgánicos y contiene hidrógeno; calcinado fuertemente en un tubo de vidrio poco fusible, esparce olor que recuerda el del benjuí, muy débil, es cierto, pero que sin embargo demuestra por si sólo, que dicho carbon no es puro. Otras diversas suertes de carbon pueden contener cianuros, sales alcalinas y metálicas.

Los errores ocasionados por las impurezas del carbon, son numerosos en la historia de la ciencia; hé aquí dos bastante notables y que se refieren en muchos tratados de Química. Haciendo pasar vapor de agua sobre carbon á una elevada temperatura, se obtiene, dícese, óxido de carbono, hidrógeno y algunas centésimas del gas de los pantanos; ahora bien, la presencia del gas de los pantanos es debida á las impurezas del carbon; si se toma el mismo carbon que ha producido este gas en un experimento, y se le priva del hidrógeno con el que estaba combinado, siguiendo

el procedimiento que indicamos más adelante, no se obtiene más que óxido de carbono é hidrógeno puro; la presencia del gas de los pantanos era, pues, debida únicamente á la impureza del carbon.

Hé aquí otro ejemplo de los errores que pueden cometerse: si se produce una serie de chispas eléctricas, por medio del aparato de Ruhmkorff, entre dos lapiceros de carbon de retortas y en presencia del nitrógeno, se observan indicios de cianógeno. El carbono dícese, se combina con el nitrógeno; la produccion del cianógeno, ó más exactamente de los vapores ciánicos en estas circunstancias, es real, pero la conclusion que se deduce, es falsa. En efecto, el cianógeno tiene aquí su orígen de los cianuros alcalinos y puede ser tambien de los álcalis preexistentes en el carbon de retortas, es, pues, accidental y se puede probar de dos maneras; en efecto, por una parte se obtiene aun cianógeno, haciendo el mismo experimento con hidrógeno puro y con la ausencia del nitrógeno; por otra, el carbon completamente purificado, ántes de colocarle en presencia del nitrógeno, no da ya compuestos ciánicos. Probada la necesidad de emplear el carbono absolutamente puro, ¿cómo purificaremos el carbon que queremos hacer reaccionar sobre el hidrógeno libre? ¿cómo le privaremos del hidrógeno combinado, de los cianuros y de todas las materias orgánicas y salinas que pueden impurificarle? Llegaremos á este resultado, siguiendo un procedimiento que ha sido propuesto por Dumas, y que le ha servido en sus investigaciones relativas al equivalente del carbono, las cuales exigen se opere sobre pedazos de orígen muy diverso. Este procedimiento consiste en someter el carbon á una corriente de cloro seco y á la temperatura del rojo blanco.

Se coloca el carbon en un tubo de porcelana en un horno de reverbero, y se calienta hasta dicha temperatura, como lo veis aquí, mientras que se hace pasar una corriente de cloro seco; se origina así, con el hidrógeno, ácido clorhídrico; con los cianuros, cloruro de cianógeno ó los productos de su descomposicion; con los metales, cloruros metálicos; con los óxidos alcalinos y térreos, con la alúmina, la sílice, etc., óxido de carbono y cloruros métalicos. Cuando se ha sostenido el carbon á dicha temperatura en la corriente de cloro seco por algunas horas, termina por purificarse completamente, porque todos los cloruros que pueden formar los metales y metaloides que contiene, tales como el de potasio, hierro, aluminio, silicio, azufre, etc., son

volátiles en una corriente gaseosa á esta temperatura. Conforme con estos principios es como hemos efectuado la síntesis del acetileno, mediante el hidrógeno y el carbono puro. Nos resta la cuestion de orígen, ¿el carbono da el acetileno cualquiera que sea la fuente de donde nace? Este punto es esencial; en efecto, proviniendo en general de las sustancias orgánicas, retiene algo de la estructura de las mismas; hé aquí carbon de leña, sabeis todos que conserva parte de la estructura fibrosa y celulosa de la madera; puede sospecharse que este estado físico especial ejerza alguna influencia para determinar reacciones, particularmente cuando se trata de reconstituir sintéticamente las materias orgánicas; esta influencia, por otra parte, no es puramente ficticia, os puedo citar un ejemplo; el carbon de cambronera, purificado por la accion del cloro, á la temperatura que se ha dicho, y despues colocado en presencia del ácido nítrico ordinario al baño de maría, se disuelve poco á poco y produce una materia humoide particular; en las mismas condiciones el carbon de retortas no es atacado sensiblemente.

Por esto he creido debia repetir la síntesis del acetileno con carbono purificado de procedencias diversas, tal como el de retortas, carbon de cambronera, etc., en todas las experiencias ha correspondido siempre el carbono, cualquiera que fuese su procedencia; el experimento está, pues, al abrigo de las objeciones relativas al orígen especial de las primeras materias; por último, para completar la demostracion, se ha verificado aquel con el grafito purificado, es decir, con el carbon mineral privado de toda especie de estructura orgánica.

Queda la tercera condicion que hemos reconocido como necesaria, para el rigor de las demostraciones sintéticas: *obtener en sustancia y aislado el compuesto* sobre el cual se razona. Esta condicion se ha llenado igualmente; hemos obtenido el acetileno en sustancia, despues de haber formado uno de sus derivados, y hemos visto en efecto, cómo á la salida del huevo eléctrico, se desprende una mezcla de hidrógeno y acetileno; haciendo reaccionar sobre esta mezcla la solucion de protocloruro cuproso amoniacal, le hemos aislado y acumulado, en cierto modo, bajo la forma de acetiluro cuproso, y luégo tratando éste por el ácido clorhídrico le hemos regenerado al estado libre y puro; hé aquí el gas así reproducido á vuestra presencia.

Réstanos comprobar, por medio de una contraprueba, que el

gas regenerado, es el mismo que el contenido en el huevo eléctrico y que ha precipitado la solucion cuprosa; al efecto en una probeta que contenga acetileno regenerado, introduciremos una cantidad del reactivo cuproso, por medio de una pipeta curva; el gas es inmediatamente absorbido y las paredes de aquella quedan tapizadas de una capa de acetileno cuproso de un rojo vivo. Procedamos á un exámen más extenso de la sustancia así obtenida y comparemos sus propiedades con las de diversos compuestos, unos minerales y otros orgánicos. Es fácil probar desde luégo que este gas es un carburo de hidrógeno; en efecto, arde como lo veis, en contacto del aire y deja un depósito de carbon produciendo una llama muy brillante; mezclado con el oxígeno, detona produciendo vapor de agua y ácido carbónico; por otra parte, si ejecutamos esta última experiencia en las condiciones de medida numérica, podemos establecer rigorosamente su composicion y fórmula: C^4H^2.

Nuestra primera síntesis se encuentra, pues, fundada sobre pruebas todo lo rigorosas que es de desear.

Aunque no tenemos la intencion de historiar aquí cada carburo en particular, y preferimos estudiar los métodos generales de síntesis, es, sin embargo, necesario para esclarecer estos, ocuparnos algun tiempo más del acetileno y compararle con las materias orgánicas y minerales á que se aproxima por sus propiedades. Vamos á manifestar las analogías de este gas, por una parte, con los compuestos minerales que contienen hidrógeno, por otra, con las sustancias orgánicas y especialmente con otros carburos, á que puede dar nacimiento por su metamorfosis, y así veremos que constituye realmente bajo este punto de vista, el anillo de union entre la Química mineral y la orgánica, el paso de una á otra.

El acetileno presenta analogías sorprendentes con los compuestos que resultan de la union del hidrógeno y los metaloides combustibles, tales como:

el hidrógeno sulfurado.................... S^2H^2
el hidrógeno fosforado.................... PhH^3
el hidrógeno arseniado.................... AsH^3
el hidrógeno siliciado, etc.
todos comparables al hidrógeno carbonado. C^4H^2.

Las afinidades de estos cuerpos, todos muy combustibles, se realizan de un modo particular en presencia de los metales; se producen en este caso, ya directa ó indirectamente, combina-

ciones, en las cuales el hidrógeno es reemplazado por los metales; dos categorías de cuerpos se originan entónces. Los unos formados por los metales alcalinos ó alcalino-térreos, descomponen el agua con desprendimiento de un gas, que es el hidrógeno unido al metaloide con el que el metal estaba combinado. El fosfuro de cálcio, por ejemplo, en contacto del agua, desprende hidrógeno fosforado; el arseniuro de sódio, hidrógeno arseniado; el siliciuro de magnesio, hidrógeno siliciado; de igual manera el acetiluro de cálcio produce acetileno en contacto del agua.

Los otros compuestos engendrados por los metales ménos oxidables, son insolubles en el agua, y pueden formarse cuando se ponen sus sales en presencia de los hidruros que asimilamos al acetileno. Solamente que estos nuevos compuestos no se originan todos por via húmeda con igual facilidad. Las sales de cobre y de plata se prestan especialmente á su produccion, como lo prueba, no sólo la de los sulfuros de cobre y plata, etc., sino tambien la naturaleza de los precipitados que los hidrógenos arseniado y fosforado originan en las soluciones de los mismos metales.

El acetileno produce compuestos metálicos análogos á los precedentes, hemos visto ya uno de ellos, el acetiluro cuproso, formarse por la accion del acetileno sobre el protocloruro de cobre amoniacal; obtiénese un segundo compuesto del mismo órden, haciendo pasar una corriente de acetileno por una disolucion de nitrato de plata amoniacal, el acetiluro de plata que se forma á nuestra vista, es blanco-amarillento, caseoso, comparable bajo ciertos aspectos al sulfuro de plata. En resúmen, los puntos de semejanza entre el acetileno y los hidruros de metaloides combustibles de la química mineral, son numerosos.

Al lado de estas analogías minerales del acetileno, conviene referir las orgánicas. El acetileno no es sólo una especie orgánica, se coloca naturalmente al lado de otros carburos de hidrógeno gaseosos; citemos desde luégo los compuestos que contienen la misma cantidad de carbono bajo el mismo volúmen y que difieren sólo por la de hidrógeno; estos son dos, el etileno ó gas oleificante y el aceteno ó hidruro de etileno; estos, con el primero, son los únicos carburos simples que contienen 4 equivalentes de carbono en su fórmula:

el acetileno, en efecto, tiene por fórmula. C^4H^2
el etileno. . . . . C^4H^4
el hidruro de etileno. . . . . C^4H^6

Un litro de estos tres gases contiene la misma cantidad de carbono, mas el hidrógeno varía segun relacion múltipla de uno á otro.

Veamos:

1 litro de acetileno contiene......	1 litro de hidrógeno.	
1 — de etileno................	2 —	—
1 — de hidruro de etileno......	3 —	—

En estos cuerpos la condensacion del hidrógeno va, pues, creciendo de una manera uniforme; su comparacion da lugar á una observacion de la más alta importancia; así, en el tercero de estos carburos, el número de equivalentes de hidrógeno excede en dos unidades al del carbono, este es un límite del que nunca se pasa; entre los carburos de hidrógeno, los más hidrogenados corresponden todos á la fórmula límite $C^{2n}H^{2n+2}$. Por otra parte, todos los demás compuestos orgánicos derivan de los carburos segun ciertas leyes regulares. Se ve perfectamente la importancia de esta relacion límite que acabamos de señalar al empezar nuestras síntesis, relacion en definitiva que regla la composicion de todas las materias orgánicas.

Acabamos de establecer la aproximacion que existe entre la fórmula del acetileno y la de otros carburos que contienen el carbono en igual estado de condensacion; sus relaciones no se fundan simplemente en analogías de fórmulas, sino tambien en relaciones de análisis y de síntesis; así es que todos ellos pueden trasformarse á voluntad los unos en los otros. Al exponer estas metamorfosis en la leccion próxima, demostraremos que el acetileno no es un cuerpo aislado, sino el punto de partida de series fundamentales de la Química orgánica.

LECCION SEXTA.

COMBINACION DEL HIDRÓGENO CON LOS CARBUROS DE HIDRÓGENO.

Sumario.—Principio general fundado en la reciprocidad de reacciones.—Trasformacion analítica del etileno en acetileno.—Problema sintético inverso.

Primer método: adicion directa del hidrógeno bajo la influencia del estado naciente.—Aplicacion al acetileno.—Se extrae el carburo de hidrógeno de un compuesto que contenga un metal.—Discusion de los procedimientos.—Cómo se aisla el etileno puro.

Segundo método: adicion de un elemento halógeno á otro; sustitucion despues por el hidrógeno naciente.—Formacion del bromuro de etileno.

Vamos á ocuparnos hoy de los métodos generales por medio de los que se puede fijar el hidrógeno sobre sus carburos; aplicaremos estos á la serie de los tres siguientes:

Acetileno..............................	C^4H^2
Etileno................................	C^4H^4
Hidruro de etileno.....................	C^4H^6

Estos cuerpos contienen, bajo el mismo volúmen, igual cantidad de carbono unido á cantidades crecientes de hidrógeno. Formaremos sucesivamente estos diversos compuestos partiendo del primero, del acetileno, por ser el más sencillo y el ménos hidrogenado.

Expongamos desde luégo qué nociones sirven de punto de partida á nuestros métodos. Estos proceden de un principio general, la reciprocidad entre la síntesis y la análisis. En virtud de este principio, empecemos por estudiar la descomposicion de estos carburos, y deduciremos de seguida su síntesis.

Se pueden descomponer los carburos más hidrogenados, tales como el etileno y el hidruro de etileno, de diferentes maneras, de tal modo que los reduzcamos al estado de acetileno. Es posible, por ejemplo, descomponer el etileno por el calor, haciéndole pasar por un tubo calentado al rojo como lo vemos aquí, y en este caso se obtiene una mezcla de hidrógeno y de acetileno, sin mencionar otros productos:

$$C^4H^4 = C^4H^2 + H^2.$$

la presencia del acetileno se pone de manifiesto fácilmente, mediante el auxilio del protocloruro de cobre amoniacal; la reaccion que tiene lugar puede ser representada, simplificándola, por la fórmula siguiente:

$$C^4H^4 = C^4H^2 + H^2.$$

Una reaccion semejante tendria lugar, sin duda, por medio del hidruro de etileno, C^4H^6, más este gas ha sido poco estudiado hasta el presente.

El mismo desdoblamiento del etileno puede ser obtenido á una temperatura más baja, haciendo intervenir afinidades especiales, las del cloro ó el bromo, por ejemplo, para con el hidrógeno; la operacion se efectua en dos tiempos; haciendo actuar el bromo sobre el gas oleificante, se obtiene desde luégo el bromuro de etileno, compuesto cristalizado y completamente definido:

$$C^4H^4 + Br^2 = C^4H^4Br^2.$$

El bromo empeñado en la combinacion, puede ser ahora separado combinándole con los 2 equivalentes de hidrógeno que diferencian al etileno del acetileno. En efecto, si se hace actuar sobre dicho bromuro el alcoholato de potasa, ya de una vez, ya en dos veces, se consigue quitarle, ya uno á uno, ya reunidos, 2 equivalentes de ácido bromhídrico; así es como, segun los experimentos de Sawitch y los de Reboul, se obtiene el acetileno:

$$C^4H^4Br^2 - 2HBr = C^4H^2.$$

Hemos llegado, pues, al mismo resultado que ántes, lo que demuestra la diversidad de reacciones que se pueden emplear para conseguir un fin previsto de antemano, tal como la descomposicion del etileno en acetileno é hidrógeno.

Trátase ahora de efectuar la trasformacion recíproca, ó sea la del acetileno en etileno, obteniendo de este modo la síntesis total de estos dos carburos de hidrógeno, por medio de los elementos que los constituyen, y la obtendremos ateniéndonos al principio general que hemos indicado, es decir, realizando las operaciones inversas de las que el análisis nos da á conocer; principio justificado, porque las fuerzas puestas en juego en una descomposicion, son precisamente las que es necesario hacer que concurran á la recomposicion, á condicion de invertir el juego de aquellas.

De esta manera es como los dos órdenes de reacciones, anali-

tico y sintético, presentan la misma correspondencia que existe en matemáticas entre el cálculo diferencial y el integral.

El problema que nos proponemos, es decir, la fijacion del hidrógeno sobre un carburo de este metaloide, y más generalmente sobre un compuesto orgánico cualquiera, puede ser resuelto por dos métodos diferentes, á saber:

1.° Adicion directa del hidrógeno, bajo la influencia del estado naciente;

2.° Adicion de un elemento halógeno á otro, y despues sustitucion de este elemento por el hidrógeno naciente.

Apliquemos el primer método á la trasformacion del acetileno en etileno; el segundo nos servirá despues para trasformar el etileno mismo en hidruro de etileno, C^4H^6.

Empecemos por el primer método. En el caso presente se trata de fijar 2 equivalentes de hidrógeno sobre el acetileno:

$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4.$$

Esto no lo podemos hacer de un modo directo, porque el hidrógeno no manifiesta explícitamente sus afinidades, ni al estado libre, ni en las condiciones ordinarias; por esto tenemos que recurrir á un artificio muy usado en Química inorgánica, que consiste en hacer reaccionar uno sobre otro al estado naciente, los cuerpos que se quieren combinar; haremos reaccionar, pues, el hidrógeno naciente, sobre el acetileno naciente tambien. Este es el espíritu general del método, sus aplicaciones varían segun los casos.

Para obtener el acetileno naciente, tenemos un manantial naturalmente indicado, el acetiluro cuproso, C^4HCu^2, que podemos formular de esta manera, $C^4H\text{Cu}$, para hacer resaltar más sus analogías con el acetileno C^4H^2. En efecto, es un cuerpo que difiere del acetileno en razon de la sustitucion de una parte de su hidrógeno por un metal, es decir, por un cuerpo más fácilmente atacable que él á baja temperatura, y que trasporta en sus combinaciones esta aptitud para entrar más fácilmente en reaccion. Aquí aun encontramos una idea general, sobre la cual llamo vuestra atencion.

Es artificio muy usado, cuando se quiere hacer entrar en accion un carburo de hidrógeno, ó más generalmente un cuerpo hidrogenado, empezar por reemplazar el metaloide por un elemento más activo en las condiciones ordinarias y que se preste mejor á las dobles descomposiciones; este elemento puede ser un

metal como en el caso presente, ó un cuerpo halógeno, como lo veremos de seguida.

En suma, el acetiluro cuproso nos suministrará una buena fuente de acetileno naciente. En cuanto al hidrógeno en dicho estado, podemos en rigor proporcionárnosle por todos los procedimientos empleados en la Química mineral; pero entre estos, hay algunos que dan mejores resultados y le producen más puro; vamos á elegirlos mediante una discusion razonada. El primero que se ocurre es tratar el zinc por el ácido clorhídrico ó por otro ácido dilatado; para el experimento, se pone en presencia del zinc el acetiluro cuproso y un ácido diluido, éste, reaccionando por una parte sobre el zinc, nos dará hidrógeno naciente, y por otra, verificándolo sobre el acetiluro, producirá acetileno; encontrándose éste en presencia de aquel y en las condiciones deseadas, su combinacion debe tener lugar. Las ecuaciones siguientes explican las reacciones que acabamos de indicar:

$$C^4HCu^2 + HCl = C^4H^2 + Cu^2Cl,$$
$$2Zn + 2HCl = H^2 + 2ZnCl,$$
$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4.$$

Si se aplica este procedimiento, nos da en realidad el etileno, C^4H^4; mas este gas se obtiene impurificado por grandes cantidades de hidrógeno y acetileno libres.

Aquellos gases se obtienen, es cierto, por la accion directa del ácido sobre el zinc por una parte, y sobre el acetiluro de otra, es decir, en virtud de dos reacciones independientes de la principal que se busca y que tiene lugar simultáneamente; pero esto no puede mirarse más que como teórico, en la práctica debe desecharse, por ser muy difícil la purificacion del etileno, mezclado con un exceso enorme de gases extraños.

Busquemos otro mejor. Hemos visto que la descomposicion del acetiluro cuproso por un ácido, presenta el inconveniente de dejar un exceso de acetileno libre; nos vemos, pues, conducidos á obtener el hidrógeno naciente en un líquido alcalino y que sea susceptible de descomponer el acetiluro. Las reacciones que se pueden emplear con este fin son numerosas, la que me ha dado los mejores resultados es la accion del zinc sobre una solucion concentrada de amoniaco. ¿De qué naturaleza es esta accion? Es lo que voy á determinar desde luégo. El zinc descompone el agua en presencia del amoniaco, porque su afinidad para con el oxí-

geno viene á sumarse á la del amoniaco para con el óxido de zinc; sin embargo, cuando los cuerpos son puros, aquella es muy lenta á la temperatura ordinaria, pero á una temperatura más elevada, se desenvuelve con más intensidad. La misma puede activarse por diferentes medios; añadiendo una sal amoniacal (cloruro amónico, carbonato amónico, etc.), entónces es mucho más enérgica; el óxido de zinc producido se disuelve muy fácilmente en las sales amoniacales, puédese aun acelerar la accion mezclando con un poco de cobre las torneaduras del zinc empleado; en estas circunstancias una pequeña cantidad de cobre se disuelve, ya por la oxidacion que el aire determina, ya de otra manera; el cobre es bien pronto reprecipitado por el zinc recubriendo la superficie de este metal, como lo veis en este tubo; el todo forma un par voltáico que activa muy sensiblemente la descomposicion del agua. Insisto sobre este último fenómeno, porque tiene lugar precisamente en la reaccion del zinc y del amoniaco sobre el acetiluro cuproso.

Para hacer la eleccion entre los diversos artificios que acabo de exponer, me guio por la consideracion siguiente: cuanto más lenta es la accion hidrogenante, más puro el acetileno obtenido por medio del acetiluro; entiéndase bien, siempre con la condicion de operar en un líquido alcalino.

La preferencia que hemos dado al amoniaco como agente alcalino, debe ser justificada. En lugar de recurrir á la accion del zinc sobre el amoniaco para descomponer el agua, hubiéramos podido obtener el hidrógeno naciente en un líquido alcalinizado por otros medios, por ejemplo, haciendo actuar una solucion de potasa sobre el zinc, ó bien aun, poniendo en contacto con esta cierta cantidad de amalgama de potasio y sódio; y en este caso hubiéramos operado aun en líquidos alcalinos y con una lentitud metódica. Pero estas reacciones son ménos regulares que las del zinc y del amoniaco, cuando se efectuan, como debe hacerse, en presencia del acetiluro de cobre; así es que se forma cierta cantidad de protóxido de cobre, insoluble en la potasa y que se precipita sobre la superficie, ya del zinc, ya de la amalgama, segun los cuerpos empleados, fenómeno accesorio que dificulta la operacion. Las condiciones son más favorables en el amoniaco, porque disuelve, no sólo el óxido de zinc, sino tambien el protóxido de cobre.

Cualquiera que sea la minuciosidad de los detalles que acabo de exponer, no la considero inútil, porque demuestra cómo, es-

tando dado un método general, debe elegirse entre todos sus modos de aplicacion y con el auxilio de una discusion especial, la manera de colocarse en las más favorables condiciones, para el éxito de la reaccion particular que nos ocupe.

Esto sentado, hé aquí la experiencia enunciada: se introduce en un matraz granalla de zinc, acetiluro de cobre y amoniaco, se deja reaccionar el todo á la temperatura ordinaria, y se obtiene de este modo etileno en cantidad considerable. Para demostrar en un curso la produccion del gas, que seria muy lenta á dicha temperatura, se puede calentar ligeràmente el matraz, á riesgo de obtener un producto ménos puro. El gas obtenido contiene gran cantidad de etileno, C^4H^4; arde, como lo veis, con llama brillante, nada fuliginosa, tal como la del acetileno; produce por otra parte, por su combustion, agua en vapor y ácido carbónico.

Estos caractéres deben completarse por el análisis rigoroso del gas obtenido, porque solos no constituyen una demostracion suficiente. Hemos establecido este principio, los cuerpos deben obtenerse puros y en sustancia, para que su síntesis quede demostrada; ahora bien, el gas que acabamos de preparar no es etileno puro, contiene, no sólo este carburo de hidrógeno, sino tambien hidrógeno y acetileno producido por sustitucion directa; es indispensable, pues, aislarle de esta mezcla. Se llega á tal resultado usando de una manera conveniente la solucion de protocloruro de cobre amoniacal; hé aquí á qué propiedades recurrimos: este reactivo que hemos visto dotado de la de absorber el acetileno, dando acetiluro cuproso, posee tambien la de disolver el etileno en la proporcion de 2 á 3 volúmenes de gas puro, por 1 de reactivo líquido, segun la concentracion de la sal cuprosa. La experiencia se verifica de este modo: se agita el etileno con el protocloruro y se ve disolverse el gas, aunque la solucion no sea concentrada; el líquido queda por otra parte trasparente y no se separa ninguna combinacion sólida.

Este hecho hace ver cierta afinidad del etileno para el protocloruro de cobre; pero es menor, sin embargo, que la del acetileno, porque no llega nunca hasta el punto de determinar la separacion de un compuesto definido. Otra diferencia es la que vamos á utilizar debida, puede ser, á la accion del calor; en efecto, llevemos hasta la ebullicion un soluto de etileno en el protocloruro de cobre amoniacal, y veremos bien pronto desprenderse un gas, como sucederia con una solucion del ácido carbónico en el

agua, por ejemplo. Al contrario, el acetiluro cuproso hervido, con la solucion misma en que se forma, no desprende acetileno; aprovechando, pues, esta diversa accion del protocloruro sobre los dos carburos gaseosos, se hace fácil separar uno de otro y purificar el gas oleificante que acabamos de obtener. Hemos recogido una mezcla gaseosa formada de hidrógeno, acetileno y gas oleificante, y la agitamos con un volúmen igual al suyo de la solucion cuprosa; el acetileno se precipita bajo la forma de acetiluro cuproso, el etileno, se disuelve en el reactivo, y el gas que queda, despues de un segundo tratamiento por aquel, es hidrogeno puro, se separa rápidamente por decantacion la solucion de etileno en el cloruro cuproso, se la coloca en un pequeño matraz provisto de un tubo de desprendimiento y se la hace hervir; se recoge el gas desprendido, que es el gas oleificante puro; debemos recogerle sobre el agua, á fin de purificarle del amoniaco que arrastra, si se operase sobre mercurio, seria preciso agitar el gas al momento con soluciones ácidas.

De este modo hemos procedido segun nuestro principio; hemos obtenido el etileno natural, podemos estudiar sus propiedades y comprobar con todo rigor su composicion.

Este gas es muy importante; bien pronto nos ocuparemos especialmente de sus trasformaciones y de sus derivados, que son el punto de partida de series fundamentales de la Química orgánica; mas ántes de ocuparnos de las numerosas metamorfosis del etileno, es necesario estudiar una en particular, aquella por la que se completa la síntesis de los carburos de hidrógeno que contienen 4 equivalentes de carbono en su fórmula. Se trata de trasformar el etileno C^4H^4 en hidruro de etileno, C^4H^6, por la fijacion de 2 nuevos equivalentes de hidrógeno; este será el término de la hidrogenacion, pues en ningun carburo el número de equivalentes de hidrógeno excede en más que en 2 unidades de los de carbono.

Aquí tampoco podemos llegar á un resultado directo, el etileno no se combina con el hidrógeno libre; deberemos, pues, recurrir á la accion de este metaloide naciente; mas ántes de emplearle se hace preciso valerse de un nuevo artificio, diferente del que nos ha servido ántes y que constituye el segundo método general de hidrogenacion; en el primero hemos operado por adicion, en el segundo lo haremos por sustitucion.

Combinaremos desde luégo el etileno C^4H^4 con un elemento

de afinidad directa para con este carburo, despues le sustituiremos por el hidrógeno. Este es, lo repito, un método general aplicable á la fijacion de la mayor parte de los elementos sobre los cuerpos orgánicos; encontraremos numerosas y fecundas aplicaciones de él.

En el caso presente, podemos fijar sobre el etileno un cuerpo halógeno cualquiera, cloro, bromo, iodo; preferimos el bromo, por la comodidad de su aplicacion.

La combinacion del bromo con el etileno se consigue con gran facilidad; basta hacer pasar una corriente del carburo por bromo, para que el gas sea inmediatamente absorbido; esta reaccion, descubierta por Balard, y que reproduzco á vuestra vista, da orígen á un compuesto perfectamente definido y constituido por los dos cuerpos á volúmenes gaseosos iguales:

$$C^4H^4 + Br^2 = C^4H^4Br^2:$$

El bromuro de etileno, $C^4H^4Br^2$, es incoloro, cristalizable en invierno, fácilmente fusible y de olor agradable.

Se puede efectuar esta experiencia bajo una forma que haga más notable la absorcion del etileno por el bromo; basta, en efecto, como lo hago yo aquí, introducir en el frasco lleno de etileno un pequeño tubo impregnado de bromo, y agitar; este se esparce sobre las paredes del frasco en estrías oleosas y coloreadas, produciéndose desprendimiento de calor; si ahora se abre el frasco dentro del agua, ésta se precipita violentamente é indica que la absorcion ha sido completa; al mismo tiempo se ve depositarse un líquido oleoso en el fondo del frasco, es el bromuro de etileno, coloreado por el exceso de bromo que se empleó, y basta agitarle con una disolucion de potasa para decolorarle y quitarle el bromo libre que le ensucia. Al ver este experimento surge una observacion muy curiosa y apropiada, para demostrar el carácter de las reacciones operadas sobre los gases y las dificultades experimentales que se encuentran muchas veces, cuando nos proponemos obtener en cantidades algo notables y bajo la forma sólida ó líquida, el producto de la trasformacion de un compuesto gaseoso. La diferencia entre el pequeño volúmen del bromo introducido en el frasco, y el considerable del gas que absorbe, es en efecto admirable; no es fácil formarnos idea de ella; 28 gramos de etileno (C^4H^4), se combina con 160 gramos de bromo (Br^2); 1 litro de este gas, es decir, 1,gr 2 aproximadamente, es, pues,

absorbido por 6 gramos, que representan sensiblemente 2 centímetros cúbicos, la densidad del bromo siendo aproximadamente de 3; por consiguiente, el bromo absorbe 500 veces su volúmen de etileno, y 1 litro de etileno no produce apenas más que 7 gramos de bromuro.

El bromuro de etileno, $C^4H^4Br^2$, está obtenido; es necesario ahora para efectuar la síntesis del hidruro, sustituir por hidrógeno al bromo, de manera que resulte aquel, C^4H^6, en vez del bromuro, $C^4H^4Br^2$, esto será objeto de la conferencia inmediata.

LECCION SÉTIMA.

COMBINACION DEL HIDRÓGENO CON LOS CARBUROS DE HIDRÓGENO.

(Continuacion.)

Sumario.—Trasformacion del etileno en su hidruro.—Discusion de los procedimientos adecuados para reemplazar el bromo por el hidrógeno.—Juego de las afinidades complexas.—Descomposicion del ioduro de etileno por el agua.—Métodos reductores fundados en el uso del ioduro potásico.

De los procedimientos operatorios.—Método de los vasos cerrados.—Condiciones generales de tiempo, temperatura, volatilidad, tensiones gaseosas, que intervienen en la ejecucion práctica de las reacciones en Química orgánica.—Descripcion de los aparatos.

Vamos á continuar la exposicion de los métodos con auxilio de los cuales se fija el hidrógeno sobre los carburos de hidrógeno; se trata hoy de fijar sobre el etileno C^4H^4, 2 equivalentes de hidrógeno, de tal modo que obtengamos su hidruro C^4H^6.

Para conseguirlo hemos empezado por combinar el etileno con el bromo, lo que nos ha dado el bromuro $C^4H^4Br^2$, es necesario ahora reemplazar en este compuesto el bromo por el hidrógeno. El artificio mediante el que se alcanza semejante resultado, deriva siempre del principio general que hemos expuesto, es decir, de la accion del hidrógeno naciente; pero la serie de hechos y de ideas que conducen á través de diferentes tentativas más ó ménos imperfectas hasta una solucion efectiva y completa del problema, presentan mucho interes, en razon á la luz que difunden sobre el mecanismo experimental de las metamorfosis químicas. En efecto; veremos cómo somos conducidos á extraer el hidrógeno del agua, no por afinidad simple y directa, sino por un juego de afinidades complexas, pues tratando de facilitar estas, se llega á hacer que intervenga una accion reductora de un órden muy diferente, la de las combinaciones iodadas. El encadenamiento de los hechos y del razonamiento que voy á exponer, reproduce desde luégo el conjunto de investigaciones ya ejecutadas, hace ocho años, sobre los carburos de hidrógeno, en una época en que apenas eran conocidos algunos ejemplos de reduccion en Química orgánica. Se

trata de trasformar el bromuro de etileno $C^4H^4Br^2$, en hidruro, C^4H^6, por la accion del hidrógeno naciente; lo primero que se ocurre es extraer el hidrógeno del agua descomponiéndola con un metal; pero si tratamos el brómuro de etileno, ya por el agua y el potasio libre ó amalgamado, ya por el zinc y ácido sulfúrico dilatado, nada alcanzaremos á la temperatura ordinaria; si operamos con el segundo á otra elevada, desalojaremos 1 equivalente de ácido bromhídrico, sin sustitucion, y obtendremos principalmente etileno monobromado:

$$C^4H^4Br^2 = C^4H^3Br + HBr.$$

El sódio puro, el zinc en igual estado, no nos dan mejores resultados; así las afinidades puestas en juego en este caso, tienden á producir compuestos de otro órden que los que deseamos obtener. Para evitar este inconveniente, es necesario valerse de un metal que no descomponga el agua por su afinidad para el oxígeno, obrando aisladamente; sino que lo verifique por otra segunda, tal como la del hidrógeno para con el bromuro de etileno, que venga á auxiliar á la primera. Para ello se emplea un método análogo á aquel en virtud del cual se obtienen en química mineral los cloruros de boro y de silicio. Sabeis que el cloro y el carbono empleados aislados, no obran sobre el ácido bórico; pero si se hace pasar una corriente del primero por una mezcla de los otros dos, se obtendrá el cloruro de boro y óxido de carbono; la afinidad del carbono para con el oxígeno, viene á sumarse á la del cloro para con el boro, y determina la reaccion que sin este concurso de fuerzas no hubiera tenido lugar; y hé aquí cómo nos vemos conducidos á emplear el cobre, metal que por su sola afinidad para con el oxígeno, no descompondria el agua en las condiciones en que operamos, pero que, bajo la doble influencia de esta afinidad y la del hidrógeno para el bromuro de etileno, determina la reaccion; así que la accion reductriz tiene lugar á una temperatura comprendida entre 200 y 300 grados, y origina cierta cantidad del hidruro de etileno:

$$C^4H^4Br^2 + 8Cu + H^2O^2 = C^4H^6 + 2Cu^2Br + 2Cu^2O \quad (1).$$

(1) Suponemos aquí la formacion de óxido cuproso, pero es muy posible que la reaccion dé lugar en realidad al óxido cúprico, el que se combinará con el bromuro cuproso; esto no cambia en nada la interpretacion general de los fenómenos.

Muchas veces esta accion se origina en circunstancias poco favorables; no sólo es muy lenta, sino que encontramos aun aquí la influencia de reacciones simultáneas. Al mismo tiempo que el cobre descompone el agua por afinidad complexa, se observa una accion directa del metal sobre el bromuro de etileno, la cual descompone á este sin sustitucion de hidrógeno, y produce etileno y bromuro de cobre:

$$C^4H^4Br^2 + 4Cu = C^4H^4 + 2Cu^2Br.$$

Para obtener un producto puro, es, pues, necesario recurrir á nuevos artificios; es preciso hacer intervenir un cuerpo que tenga ménos tendencia que el bromo á permanecer unido al hidrógeno; el iodo por ejemplo. El ácido iodhídrico es ménos estable que el bromidohídrico, la luz basta para descomponerle, el mercurio hace desprender inmediatamente hidrógeno de él y bajo la influencia del ácido sulfúrico da iodo y ácido sulfuroso, etc. Estas reducciones tan fáciles con el ácido iodhídrico, tienen lugar con el bromidohídrico, pero de una manera ménos pronunciada y más lenta. Desde luégo se ocurre, que alcanzaremos mejor resultado con el ioduro de etileno que con el bromuro; mas siendo tan poco estable en libertad, trataremos de obtenerle al estado naciente, lo cual, en general es una condicion favorable; para alcanzarlo, es suficiente hacer actuar sobre el cobre y el agua, en lugar de ioduro de etileno libre, una mezcla equivalente del bromuro y de ioduro potásico. En resúmen, al sistema formado por el bromuro de etileno, el cobre y el agua, añadiremos cierta cantidad de ioduro potásico; la reaccion se expresa entónces por la ecuacion siguiente, la que se deduce con facilidad de la que dejamos consignada más arriba.

$$C^4H^4Br^2 + 2KI + 8Cu + H^2O^2 = C^4H^6 + KBr + 2Cu^2I + 2Cu^2O.$$

Reaccion que es más pronta, pero obteniéndose á la par una segunda accion simultánea, una parte del bromuro de etileno se descompone directamente con formacion de etileno.

Hé aquí la experiencia realizada; para efectuarla se colocan en un tubo de vidrio cantidades convenientes de cobre, bromuro de etileno, ioduro potásico y agua; se hace el vacío y se cierra el tubo á la lámpara, se calienta de seguida por un tiempo conveniente á temperatura determinada, con el auxilio de los aparatos de que me ocuparé muy pronto. Se abre uno de estos tubos, in-

troduciéndole con la punta hácia arriba, en una probeta llena de mercurio, y elevándole, choca en la extremidad de la probeta y se rompe, para lo cual se le habrá afilado de antemano; é inmediatamente se desprenderá un gas y llenará aquella; éste está constituido principalmente por una mezcla de hidruro de etileno y del radical aislado, cuya produccion se explica por la accion directa del cobre sobre el bromuro, como se ha dicho; las más veces es el que domina.

Réstanos, pues, separarlos, lo cual se consigue fácilmente, utilizando la propiedad que tiene el bromo de absorber el etileno, con exclusion de su hidruro. Como dicho metaloide ataca al mercurio, se debe, ántes de operar, trasportar la mezcla gaseosa sobre la cuba hidroneumática. Se le trasvasa á un frasco esmerilado, en el que se introduce de seguida, con el auxilio de un tubo pequeño cerrado por uno de sus extremos, cierta cantidad de bromo; se le invierte y agita; el pequeño tubo se vacia, el bromo se pone en contacto del gas y la reaccion tiene lugar; si se deja entónces penetrar el agua en el frasco, se ve disminuir el volúmen en proporcion considerable. Se absorbe el bromo en exceso por la potasa cáustica, y queda un gas constituido en su mayor parte por el hidruro de etileno, que arde con llama resplandeciente, pero más pálida que la del etileno.

Hay un segundo procedimiento, mucho más perfecto que el precedente, el cual da de primera intencion dicho cuerpo casi puro. Para realizarle tenemos que guiarnos por las mismas nociones generales que anteriormente; en este caso particular el cuerpo reductor que conviene emplear, es orgánico tambien, este es el etileno contenido en el ioduro ó ya en el bromuro; ó con más exactitud los elementos oxidables carbono é hidrógeno que aquel contiene. En otros términos, si en la experiencia anterior se suprime el cobre, si se emplea solo el bromuro de etileno, agua y ioduro potásico, la reduccion es más completa, puesto que el primero tiene ménos tendencia á regenerarse y se obtiene el hidruro casi puro.

Para darnos cuenta de lo que sucede en estas condiciones, examinemos desde luégo una reaccion más sencilla, la del ioduro de etileno sobre el agua pura. Aquí tenemos de antemano, colocados en este tubo, estos dos cuerpos calentados á 275 grados por quince horas; en el tubo se observa una materia parda que demuestra á primera vista que el iodo ha sido puesto en libertad;

abrámosle como ántes y recojamos el gas en contacto con un fragmento de hidrato de potasa humedecido; y notaremos que el volúmen disminuye á causa de la absorcion del ácido carbónico; esta disminucion es de un cuarto del volúmen total, si tomamos en cuenta el que ha permanecido en disolucion en el agua contenida en el tubo. El gas que ha quedado es hidruro de etileno casi puro, porque su volúmen apenas si sufre alteracion por el bromo; por otra parte puede comprobarse por un análisis eudiométrico rigoroso.

La reduccion que aquí se produce, para comprenderla bien, debe mirarse como resultante de muchas reacciones desenvueltas simultáneamente. La principal deriva de la accion del hidrógeno naciente sobre el ioduro de etileno, como lo indica esta fórmula:

$$C^4H^4I^2 + H^2 = C^4H^6 + I^2.$$

El hidrógeno naciente proviene de la descomposicion del agua por el carbono del ioduro de etileno:

$$C^4H^4I^2 + 4H^2O^2 = 6H^2 + 2C^2O^4 + I^2.$$

Fórmase así ácido carbónico á expensas del oxígeno del agua y del carbono del ioduro de etileno; el iodo de este se pone en libertad: hemos visto, en efecto, la presencia de este último en el tubo; en cuanto al hidrógeno se dirige sobre el etileno y le trasforma en hidruro.

Las precedentes fórmulas reunidas en una, representan el fenómeno real producido en nuestros tubos. Para obtener esta fórmula resultante, basta observar que la reaccion expresa la descomposicion de 1 equivalente de etileno y la formacion de 12 equivalentes de hidrógeno naciente, los cuales pueden fijarse sobre otros 6 de etileno: es, pues, preciso poner en juego en la ecuacion 7 equivalentes de etileno:

$$7C^4H^4I^2 + 4H^2O^2 = 6C^2H^6 + 2C^2O^4 + 7I^2.$$

Segun esta ecuacion, los gases producidos deben contener la cuarta parte de su volúmen próximamente de ácido carbónico y las tres cuartas partes de hidruro de etileno, esto es lo que la experiencia confirma, como lo acabais de ver.

En vez de emplear en esta reaccion el ioduro de etileno, cuya preparacion ofrece algunas dificultades, recurro generalmente al bromuro; colocándole en las condiciones convenientes puede trasformarse en ioduro de etileno. En difinitiva, introduzco en los

tubos, de bromuro de etileno, ioduro de potasio y agua, y obtengo, como lo demuestra la práctica, igual reaccion que indico arriba, es decir, la formacion del hidruro de etileno.

Estos hechos demuestran como sentado un principio, tal que el de la reduccion de los compuestos bromurados por el hidrógeno naciente, se llega á modificarle poco á poco, en sus aplicaciones, y á crear por una serie de tanteos y de un empirismo metódico, procedimientos operatorios á los cuales no se hubiera llegado de primera intencion.

El procedimiento de hidrogenacion que acabamos de exponer al ocuparnos del etileno, se nos presenta con carácter de generalidad; empleándole es posible trasformar los bromuros y los ioduros y aun, si bien más difícilmente, los cloruros de carburos de hidrógeno en los hidruros de estos:

el bromuro de propileno............................ C^6H^8
calentado con agua y ioduro potásico ha dado el hidruro
de propileno.................................. C^6H^8
el bromuro de butileno.............................. C^8H^8
el hidruro correspondiente........................... C^8H^{10}.

Desarrollado de esta manera el método general por el exámen de las reacciones que son su consecuencia, aun hay otra necesidad que llenar; trato de demostraros cómo las nociones abstractas toman cuerpo por su realizacion experimental; se trata, en una palabra, de deciros qué procedimientos prácticos pongo en ejecucion para alcanzar aquella; y su exposicion es tanto más interesante, cuanto que se emplean en una infinidad de reacciones de Química orgánica. Su conjunto está comprendido en las aplicaciones del *Método de vasos cerrados*, ó estirados á la lámpara, el cual consiste esencialmente en efectuar las reacciones en un medio artificial, completamente aislado y sujeto á condiciones especiales. Aprovechemos la ocasion de referirnos por primera vez á él, para describirle, si no con los detalles minuciosos de todas sus aplicaciones, al ménos con los datos más esenciales.

En la práctica de los experimentos anteriores, las condiciones que hay que llenar son cuatro:

1.° *Condicion de temperatura.*—Es preciso calentar los reactivos á temperatura determinada.

2.° *Condicion de tiempo.*—Debemos prolongar la experiencia durante un tiempo más ó ménos largo.

3.° *Condicion de volatilidad.*—Es indispensable estar prevenidos contra los inconvenientes diversos que puede traer la volatilizacion de las sustancias puestas en contacto.

4.° *Condicion de tension gaseosa.*—Producidos ciertos vapores y gases permanentes durante las reacciones, debemos ponernos al abrigo de los accidentes que pudieran ocasionar por su tension, al mismo tiempo que colocarnos en las condiciones más favorables para el exámen ulterior de estas sustancias.

Vamos á discutir sucesivamente estas cuatro condiciones generales y tratar de ver como pueden ser satisfechas:

1.° *Condicion de temperatura.*—La temperatura ordinaria no es suficiente para producir las reacciones de que se trata; así el ioduro potásico, el agua y el bromuro de etileno puestos en contacto en frio, no dan lugar á efecto alguno decisivo, aun al cabo de muchos meses; éste, por otra parte, es un hecho general; la mayor parte de los cuerpos de Química orgánica, no desenvuelven sus afinidades á la temperatura ordinaria, sobre todo en lo concerniente á las oxidaciones ó reducciones, es, pues, preciso operar á temperatura elevada. No es necesario, sin embargo, que esta sea muy considerable, no debe casi pasar jamás de 400°, las materias orgánicas se destruyen por lo comun bajo la influencia de un calor tan intenso. Muchas veces no es posible ir más allá de los 100 ó 150°, sin descomponer ciertos productos, los del organismo animal y los azúcares por ejemplo. Pero las sustancias orgánicas, sobre todo las que son volátiles sin descomponerse, tales como los carburos, los alcoholes, los ácidos, los éteres, etc., pueden calentarse sin inconveniente entre 200 ó 300°; esta temperatura exalta sus afinidades hasta el más alto grado posible, sin producir sin embargo alteraciones profundas. En el caso que nos ocupa la temperatura más favorable, es la comprendida entre 250 y 275°.

2.° *Condicion de tiempo.*—Esta temperatura debe sostenerse durante cierto tiempo, para que la reaccion se efectúe por completo. En efecto, las reacciones con sustancias orgánicas en general, no tienen lugar sino poco á poco, casi jamás instantáneamente. Por ejemplo, para que la accion del cobre sobre el bromuro de etileno sea completa, es necesario que la temperatura que acabamos de señalar, se sostenga durante cuarenta ó cincuenta horas; para efectuar la misma accion en presencia del ioduro potásico, no son necesarias más que ocho horas; igual

tiempo basta para la descomposicion del ioduro de etileno por el agua, ó de un bromuro por el ioduro potásico en presencia de aquella.

Este papel del tiempo en las reacciones de Química orgánica, es en un todo análogo al que desempeña en el interior de los mismos séres vivos; las sustancias dotadas de reacciones bruscas, no son muy compatibles con la vida.

La necesidad de llenar las condiciones de tiempo y temperatura, tales como acaban de ser definidas, nos lleva al empleo de medios artificiales, mediante los que sea posible elevar ó sostener aquella al grado conveniente.

Estos son en general baños de aceite. Hé aquí la disposicion que yo he discurrido hace cerca de quince años y que empieza á ser adoptada en la mayor parte de los laboratorios de Francia y del extranjero. Me valgo de una marmita de fundicion muy profunda, recubierta de un macizo de ladrillo que la pone á cubierto de un enfriamiento rápido; la lleno hasta la mitad de aceite, la recubro de una plancha sujeta sólidamente. Puede calentarse por su parte inferior, por medio de una lámpara de gas de mecheros múltiples y proporcionados al volúmen del vaso. Un termómetro contenido en un largo tubo de cobre cerrado por su extremo inferior, y que atraviesa la plancha de palastro por la superior, permite conocer á cada instante la temperatura del baño. Para sostener esta constante, es indispensable valerse de ciertos recursos, puesto que la llave de los aparatos de gas, convenientemente abierta, no sirve para regularizar el gasto de este, y por consiguiente, la cantidad de calor producido por su combustion; á pesar de la constancia de la abertura de la llave, tienen lugar variaciones en el gasto, debidas principalmente á que la presion en los gasómetros de las fábricas varía durante el dia. Para hacerla constante, el medio más seguro consiste en valerse de un gasómetro de laboratorio y en él que se gradúe la presion; pero en las ciudades como Paris, donde estos gasómetros particulares están prohibidos, es necesario recurrir á diversos aparatos reguladores.

Del que me sirvo aquí, ha sido construido por el Sr. Cavaillé-Coll; consiste en un pequeño fuelle de órgano, hecho con badana, á fin de que sus movimientos sean más fáciles y su sensibilidad mayor. El gas le atraviesa y puede elevar la tapa movible, la que está cargada de un peso, cuya posicion, variable á voluntad, determina la presion del gás á su llegada á la lámpara.

Como quiera que sea, si se usa este aparato ú otro cualquiera, es ventajoso averiguar con el auxilio de un manómetro de agua, si la presion permanece constante; este instrumento accesorio tiene aun otra ventaja, y es la de poder estudiar de antemano, para un mismo baño de aceite y una lámpara determinada, las temperaturas fijas que corresponden á diferentes presiones del gas empleado como combustible.

Resumiendo, hemos establecido un medio artificial, el cual satisface á las dos primeras condiciones sentadas precedentemente; condicion de tiempo y condicion de temperatura. Veamos cómo podemos llegar á llenar las otras dos.

3.° *Condicion de volatilidad.*—Es necesario mantener reunidos dos cuerpos desigualmente volátiles, y esto á una temperatura muchas veces superior á la de su punto de ebullicion. En el caso presente, nuestros tubos contienen agua que hierve á 100°, bromuro de etileno que lo efectua á 130°. Estos dos cuerpos tienen que permanecer en contacto con el ioduro de potasio y el todo sostenido á la de 250°. Es claro, que los aparatos comunes de la química, en una retorta, por ejemplo, el agua se volatilizaria á los 100°, el bromuro á los 130°, y los dos desaparecerian pasando á la parte fria del aparato, bastante tiempo ántes que se hubiera alcanzado la temperatura deseada para producirse la reaccion; vémonos, pues, obligados á emplear aparatos tales, que las sustancias reaccionantes permanezcan en contacto en las condiciones de temperatura exigidas para la experiencia. Estos son tubos de vidrio verde, muy resistentes, que se cierran á la lámpara, despues de haber introducido en ellos los reactivos; en estos tubos, el contacto permanente de los cuerpos es forzoso, ya sean sólidos, líquidos ó gaseosos; mas de aquí nace una nueva condicion, que es necesario tener en cuenta.

4.° *Condicion de la tension de los vapores.*—Se originan muchas veces en las reacciones gases permanentes; por otra parte los líquidos empleados, si se calientan á temperaturas superiores á la de su ebullicion, desprenden vapor que ejercen presiones más ó ménos considerables; de aquí dos dificultades ó más exactamente dos peligros; el uno existe mientras que los aparatos están sometidos á la accion del calor, el otro en el momento que se trata de examinar los productos de la reaccion.

Durante la experiencia, la presion ejercida por los vapores, presion que acrece bajo la influencia de todo aumento de tempe-

ratura, puede romper los aparatos y ocasionar graves accidentes, tales como la proyeccion de los pedazos de los tubos y las sustancias que contienen, dispersion de aceite hirviendo, y á veces aun, inflamacion de este líquido, etc. Tres precauciones permiten evitar estos inconvenientes: conviene desde luégo reglar la cantidad de las sustancias introducidas en los tubos, al volúmen de los gases que puedan producirse, este volúmen calculado de antemano para hacer imposible las explosiones. Muy luégo indicaré el límite del que es oportuno no pasar. La segunda precaucion consiste en encerrar los tubos de vidrio estirados, en otros de hierro forjado, muy resistentes, cerrados á martillo por uno de sus extremos y por el otro por un tornillo, los que se introducen verticalmente en el aceite, en virtud de cuya disposicion es forzoso que tenga la marmita gran profundidad. Por último, otra precaucion se dirige á evitar la ruptura de los tubos de hierro é inflamacion del aceite; consiste en recubrir la marmita con una plancha de palastro sujeta al macizo de los ladrillos por medio de una barra de hierro con gancho y que está atravesada por un agujero, por el cual puede introducirse un largo tubo de laton que contenga el termómetro de modo que penetre hasta el fondo de la marmita. El uso de esta plancha presenta otra ventaja no despreciable y es la de permitir, mediante un tiro convenientemente dispuesto, dirigir hácia la chimenea, sin que se esparza en el laboratorio, los humos que da el aceite bastante abundantemente, cuando la temperatura es elevada. Con el auxilio de esta disposicion, nos ponemos á cubierto de los percances que pueden ocurrir en la primera parte de la operacion. Resta evitar los que sobrevenir pudieran luégo que se han sacado los tubos del aparato, pues que estallan fácilmente por el choque, por pequeña que sea la cantidad de gases permanentes que contengan á la temperatura que poseen en el momento en que se sacan del baño de aceite y aun despues de completamente frios. Esta facultad explosiva se manifiesta todavía aunque hayan resistido, durante su exposicion al calor, presiones mucho más considerables; los hay que pueden sufrir la de 200 atmósferas sin romperse, con tal que se hayan producido gradualmente, pero que explotan al menor choque bajo otras, cuatro ó cinco veces menores. Siempre que se va á romper la punta del tubo de vidrio, que sufre una presion efectiva de 40 atmósferas, se reduce á gotas, semejantes á las lágrimas batávicas.

Las consecuencias que puede causar este género de explosiones,

son tanto más graves, cuanto que el operador se encuentra lo más inmediato posible á los pedazos del vidrio que pudieran ser proyectados, así como á las sustancias que el tubo contiene. Basta calcular anticipadamente el volúmen del gas que se puede producir, hipotéticamente, por las sustancias sometidas al experimento para elegir el tubo. Se tiene además cuidado de hacer el vacío en él ántes de cerrarle, lo que disminuye en una atmósfera la presion final. Se procura limitar ésta, y que la que subsista despues del enfriamiento, sea de 12 á 15 atmósferas á lo más.

Para que el éxito corresponda, se pueden pesar de antemano las sustancias que se han de introducir en el tubo; los líquidos volátiles, en particular, se colocan en pequeñas ampollas, y una vez colocadas en el tubo, efectuado el vacío y afilado, se rompen por medio de pequeñas sacudidas. Se eleva la temperatura desde luégo, y cuando el experimento ha concluido, se rompe la punta contra el borde de una probeta colocada sobre el baño hidrargiro-neumático.

Tales son las principales precauciones, con el auxilio de las que se puede operar sin peligro y de una manera general en el método de los vasos cerrados de la Química orgánica.

LECCION OCTAVA.

SÍNTESIS DE LOS ALCOHOLES POR HIDRATACION.

Sumario.—Dos métodos generales para la síntesis de los alcoholes.—Oxidacion.—Hidratacion.

Método de hidratacion.—Cómo nos guian las reacciones analíticas para llegar á las sintéticas.

Primer procedimiento de hidratacion fundado en el empleo del ácido sulfúrico monohidratado.—Experimento relativo á la formacion del alcohol comun.—Condiciones especiales.

Contrapruebas de la síntesis fundadas en las propiedades físicas, en los compuestos cristalizables, en los ciclos paralelos de metamorfosis y en las reacciones características.

Hemos estudiado la formacion por la via de la síntesis de los carburos de hidrógeno que contienen 4 equivalentes de carbono, es decir, del acetileno, del etileno y del hidruro de etileno; vamos ahora á ver cómo con el auxilio de estos cuerpos se pueden obtener, ya otros carburos, ya diversos compuestos oxigenados. Empecemos por estos últimos, especialmente por los alcoholes que derivan de los tres carburos precedentes. Este órden es el más racional, porque los alcoholes son los generadores de los demás compuestos orgánicos, sean oxigenados, sean azoados.

Dos métodos generales permiten formar los alcoholes por medio de los carburos de hidrógeno, á saber: el *de la oxidacion* y el *de la hidratacion.* Hé aquí el principio:

1.° Fijando 2 equivalentes de oxígeno sobre el formeno C^2H^4, obtendremos el alcohol metílico, $C^2H^4O^2$:

$$C^2H^4 + O^2 = C^2H^4O^2.$$

El mismo alcohol ordinario, $C^4H^6O^2$, puede obtenerse por medio del hidruro de etileno, C^4H^6:

$$C^4H^6 + O^2 = C^4H^6O^2.$$

Esta reaccion es el tipo de la síntesis de los alcoholes obtenidos por la oxidacion de los carburos de hidrógeno; despues la desarrollaremos, cuando hayamos expuesto la formacion sintética del formeno.

2.° Fijando 2 equivalentes de agua sobre el etileno, C^4H^4, obtenemos el alcohol ordinario, $C^4H^6O^2$:

$$C^4H^4 + H^2O^2 = C^4H^6O^2.$$

Esta reaccion es el tipo de la síntesis de los alcoholes obtenidos por la hidratacion de los carburos de hidrógeno; vamos ha exponerla hoy.

El método de hidratacion es muy general, porque, no sólo se aplica al etileno, C^4H^4, y más generalmente á los carburos de la forma $C^{2n}H^{2n}$, sino tambien á multitud de otros carburos que pertenecen á series diferentes, tales como el acetileno, C^4H^2.

Demostraremos desde luégo este método sobre el gas oleificante ó etileno, C^4H^4, que nos servirá de término de comparacion; pasaremos de seguida al acetileno que exige precauciones particulares, y por último, para completar sus aplicaciones, nos ocuparemos brevemente de la síntesis de los alcoholes que derivan del propileno, C^6H^6, y del amileno, $C^{10}H^{10}$.

Sea, pues, el etileno, C^4H^4; para formar el alcohol ordinario, $C^4H^6O^2$, se trata de fijar en él 2 equivalentes de agua H^2O^2:

$$C^4H^4 + H^2O^2 = C^4H^6O^2.$$

Hasta ahora, esta combinacion no ha podido conseguirse directamente; pero se realiza recurriendo á un artificio general, que consiste en hacer reaccionar los cuerpos al estado naciente.

¿Cómo haremos reaccionar el agua y el etileno al estado naciente? Vamos á investigarlo guiándonos del principio de reciprocidad que hemos sentado, que consiste en estudiar primero las reacciones analíticas capaces de descomponer un cuerpo en otros dos más sencillos y en definir las condiciones de las reacciones inversas, por las que dichas sustancias más sencillas puedan ser reunidas, de manera que reproduzcan el compuesto primitivo.

Fácil no es justificar esta manera de proceder; en efecto, las condiciones en las cuales un cuerpo empieza á descomponerse, están evidentemente próximas á las en que posee aun alguna estabilidad; ahora, en estas últimas existe cierta afinidad que mantiene combinados los cuerpos destinados á reproducirse despues de la descomposicion. Esta afinidad es con evidencia susceptible de reunir los mismos cuerpos, si se la sabe utilizar convenientemente. El conocimiento de tales condiciones apropiadas para dar

orígen á una combinacion, pueden deducirse hasta cierto punto de las que lo son para destruirla; así es como viendo una máquina trabajar y producir cierto movimiento, el estudio atento de este, indica casi siempre lo que seria necesario hacer para invertir el juego de la misma y producir un movimiento recíproco.

Apliquemos este principio de reciprocidad á la combinacion del agua y del etileno. Para descubrir las condiciones propias á fin de efectuarla, inquiriremos de qué manera puede descomponerse el producto de dicha combinacion, es decir, el alcohol, en aquellos factores.

El procedimiento más sencillo, el que se apoya en la condicion más general por sus aplicaciones químicas, consiste en descomponer por la accion del fuego el alcohol en agua y etileno. Insisto en esta accion del calor, porque el efecto de las afinidades, se presenta aquí, bajo la forma teórica más sencilla, puesto que no intervienen elementos extraños al mismo cuerpo. Es cierto que en la práctica el efecto producido por el calor no es siempre regular, se complica las más veces con ciertas descomposiciones secundarias, las cuales son el resultado, ya de acciones accesorias, ya de reacciones consecutivas entre los cuerpos formados desde luégo; mas puede hacerse abstraccion de tales complicaciones y referir el fenómeno á su simplicidad teórica por una interpretacion conveniente.

Si, pues, hacemos actuar el calor rojo sombra sobre el alcohol, $C^4H^6O^2$, este, ó al ménos cierta parte de él, se descompone en agua y etileno:

$$C^4H^6O^2 = C^4H^4 + H^2O^2.$$

Igual reaccion es aplicable á diversos éteres, ó sea á diversas combinaciones alcohólicas; el éter clorhídrico, por ejemplo, se descompone al rojo sombra en ácido clorhídrico y etileno, como Thenard ya lo habia indicado:

$$C^4H^5Cl = C^4H^4 + HCl.$$

Un litro de vapor de éter clorhídrico, dará de este modo 1 litro de etileno y otro de ácido clorhídrico.

Esta reaccion analítica por el calor, que he creido debia señalar desde luégo, no es la que en la práctica da los resultados más netos posibles, se complica, como ya lo dejo dicho, por diversas descomposiciones secundarias.

Para desdoblar el alcohol, se recurre ordinariamente á agentes cuya accion teórica es ménos clara, pero que conducen á resultados prácticos preferibles. Tratando á cierta temperatura, hácia los 165°, el alcohol por el ácido sulfúrico concentrado, se llega á conseguir un desdoblamiento regular de aquel, en etileno y vapor de agua. Sabido es que el método de preparar el primero en los laboratorios, se funda precisamente en dicha reaccion; pero su teoría es bastante más complicada que la de la accion del calor; ni aun está completamente esclarecida.

No es la primera vez que vemos á procedimientos teóricos muy sencillos dar resultados prácticos más ó ménos complicados, mientras que á la inversa, otros más complicados son más aceptables en la práctica. De esta manera es como la industria procede en sus fabricaciones, y aunque descansen sus medios en principios científicos exactos, se recurre rara vez á la reaccion directa que la teoría parece indicar; no sólo el éxito de una reaccion de esta clase es muchas veces difícil é incierto, sino más aun, en la mayor parte de las aplicaciones industriales que pueden hacerse de los principios científicos, las reacciones más sencillas no son siempre las más económicas. Es seguramente esencial exponerlas desde luégo, porque son las que nos dan las nociones generales sobre las que se basa el conocimiento exacto de los fenómenos é inspiran las modificaciones particulares, á las cuales se recurre en sus aplicaciones.

En resúmen, el análisis nos indica dos maneras de obtener el etileno por el desdoblamiento del alcohol ó de los éteres, la una consiste en fraccionar el alcohol en etileno y agua, la otra en efectuarlo con un éter, tal como el clorhídrico en etileno y en su hidrácido; á la vez hemos visto las condiciones en que se producen estos fraccionamientos, lo cual nos pone en camino de las inversas y en las que será necesario colocarnos para que las combinaciones sean posibles.

A estas dos reacciones de análisis corresponden otras dos inversas de síntesis, que se apoyan en un mecanismo comun; si se hacen actuar sobre el etileno ciertos ácidos capaces de combinarse con él, y de seguida se les desaloja por el agua directa ó indirectamente, se obtendrá el alcohol. En una de las reacciones haremos intervenir el ácido sulfúrico, ó lo que es lo mismo, trataremos de invertir la que nos ha servido para preparar el etileno; en la otra, usaremos el ácido clorhídrico con el objeto de

producir un fenómeno inverso, el de la descomposicion del éter clorhídrico.

Empecemos por la primera reaccion.

El ácido sulfúrico monohidratado se combina directamente con el etileno, dando por su simple union el ácido etilsulfúrico:

$$C^4H^4 + S^2O^6,H^2O^2 = C^4H^4,H^2O^2,S^2O^6.$$

La combinacion éterea así producida colocada en presencia de un gran exceso de agua, produce ácido sulfúrico y alcohol:

$$C^4H^4,H^2O^2,S^2O^6 + H^2O^2 = C^4H^6O^2 + S^2O^6,H^2O^2.$$

Para realizar esta síntesis hemos recurrido al mismo agente que descompone el alcohol en etileno y agua, y *formamos igual combinacion del ácido sulfúrico y alcohol que precede en general á esta descomposicion.*

Lo que constituye la diferencia y oposicion de estas dos reacciones consiste en que en el momento de la descomposicion operamos á 170°, mientras que en el de la combinacion lo efectuamos á la temperatura ordinaria; por otra parte, ésta no tiene lugar sino bajo condiciones particulares. Describiré el experimento.

En un frasco cerrado al esmeril y lleno en gran parte de etileno, introduzco dentro del baño hidrargiro-neumático y por medio de una pipeta curva, cierta cantidad de ácido sulfúrico monohidratado. Este ácido debe concentrarse de antemano y en el acto de la experiencia misma por la ebullicion; por poca agua que contenga no se obtiene resultado. Pero volvamos á nuestro experimento á fin de definir bien las circunstancias características. Todo dispuesto segun veis, ninguna reaccion se presenta, sino una ligera absorcion semejante á la que el agua produciria en presencia del etileno. Así es que hasta 1855, se sentaba como un hecho cierto, que el ácido sulfúrico monohidratado no ejercia accion alguna sobre el etileno, á ménos que este contuviese vapor de éter, impureza muy comun, pero no nos debe llamar la atencion aquí, en razon á la purificacion á que le hemos sometido. Se sabia igualmente que dicho ácido reaccionaba sobre el etileno cuando era anhidro, en cuyo caso hay combinacion; pero los compuestos obtenidos son de naturaleza particular y ninguno de ellos tiene la propiedad de reproducir el alcohol por hidratacion, no hay, pues, por qué ocuparnos de ellos aquí.

Hemos empleado el etileno puro y el ácido sulfúrico monohi-

dratado, y vamos á demostrar cómo debe procederse para que la combinacion se efectúe. Se hace indispensable echar mano de un recurso mecánico nuevo, de una agitacion realizada en circunstancias excepcionales. En efecto, despues de haber invertido el frasco que contiene ácido sulfúrico, etileno y mercurio, se le sacude vivamente y por un tiempo largo, tres cuartos de hora próximamente y tres mil sacudidas son necesarios; de esta manera intervienen fenómenos mecánicos particulares, producidos por el choque y que parece facilitan la combinacion. Bajo esta influencia el gas es absorbido gradualmente; veis que despues de una agitacion de cinco minutos, si se abre el frasco dentro del mercurio, se introduce cierta cantidad de éste, lo que testifica que ha habido absorcion del gas; pero su pequeña cantidad nos demuestra al mismo tiempo cuán lenta es la accion. Continuando así, se manifestará hasta el fin el carácter sucesivo de la que se produce, y despues de tres mil sacudidas, en las condiciones en que obramos, todo el etileno concluye por combinarse con el ácido.

Sin esperar este resultado, y á medida que la cantidad de gas disminuye, puede hacerse pasar al frasco una nueva proporcion de él, y haciendo intervenir un número de sacudidas conveniente, se consigue que el ácido sulfúrico llegue á absorber hasta 120 veces su volúmen de etileno; algunas veces la absorcion de las últimas porciones de gas, es tanto más lenta y difícil, cuanto más se aproxima al punto de saturacion del ácido, y es conveniente detenerse cuando han sido absorbidos 80 volúmenes.

Disponiendo los aparatos de tal modo que pueda hacerse sufrir al gas una presion de muchas atmósferas, sin duda alguna se obtiene mejor éxito, abreviándose el tiempo para la reaccion y aumentando la cantidad de gas absorbido.

Hé aquí un frasco en el cual ésta ha sido llevada tan lejos como es posible; contiene un líquido amarillento, que es una mezcla de ácido sulfúrico y del etilsulfúrico. Trátase de efectuar la segunda fase de la reaccion, ó sea la de descomponer el segundo para obtener alcohol.

Con este objeto verteremos el líquido precedente con cuidado, evitando una gran elevacion de temperatura, en un volúmen de agua igual á ocho ó diez veces el suyo; la mezcla se coloca en una retorta, y se destila. Como hierve á una temperatura inferior que la del agua, bastará recoger los primeros productos de la destilacion, que contendrán todo el alcohol formado. Para

concentrarle empleamos igual medio que el que se usa para idéntico fin con el obtenido del vino. Cuando se ha destilado la cuarta parte próximamente del líquido primitivo, sometemos el producto á una segunda, y si necesario fuese á una tercera destilacion fraccionada, y concluiremos por aislarle de casi la totalidad del agua, con la que se hallaba mezclado.

A la descomposicion del ácido etilsulfúrico por el agua que acabo de realizar á vuestra vista, corresponde la siguiente fórmula:

$$C^4H^4,H^2O^2,S^2O^6 + H^2O^2 = C^4H^6O^2 + S^2O^6,H^2O^2;$$

no hemos consignado más que 2 equivalentes de agua en ella, porque sólo estos entran en combinacion; pero es evidente que es necesario emplear un gran exceso para que la descomposicion tenga lugar. En efecto, los ácidos concentrados, y el sulfúrico en particular, se combinan con el alcohol con separacion de agua, y al contrario, la presencia de un grande exceso de la misma, determina la descomposicion de los éteres; el alma de estas reacciones está, pues, en la proporcion del agua empleada.

Sea de esto lo que quiera, el alcohol se ha obtenido y para evidenciarlo, nos valdremos del carbonato potásico puro y cristalizado; el alcohol siendo casi insoluble en una solucion concentrada de esta sal, añadimos al líquido alcohólico resultante de la destilacion, cantidad suficiente de la misma, y así que se ha efectuado la disolucion, éste se enturbia y se ve sobrenadar una capa oleosa de aquel. La cantidad así obtenida á vuestra presencia, con 1 litro de etileno es poco considerable, lo cual es fácil concebir, observando que 1 litro de este gas absorbido, da 1 $^1/_2$ gramos á 2 gramos de alcohol á lo más. Estos números nos demuestran hasta qué punto se reduce el volúmen de un gas al trasformarse en un líquido. Es uno de los obstáculos prácticos que hacen más laborioso este género de trasformaciones.

En resúmen, siguiendo el método que acabamos de realizar á vuestra vista, hemos obtenido el alcohol en sustancia por medio del etileno, segun un principio esencial que conviene observar en las reproducciones sintéticas.

Ahora debemos comparar las propiedades del compuesto artificial con las del natural; este es un punto importante en toda investigacion en que se reproduce por el arte un cuerpo de la naturaleza. Todas las propiedades de un compuesto deben ser idénticas, cualquiera que sea su orígen; además no podriamos

decir si se habia obtenido alcohol, sino que habriamos fabricado una sustancia con la misma composicion y fórmula, y con esto sólo no existiria identidad completa; seria un cuerpo isomérico con él. Mas no sucede así en el caso actual; los dos alcoholes gozan exactamente de las mismas propiedades, su comparacion se efectua fundándose en ciertos principios generales que deben ser observados en todas las comprobaciones relativas á la identidad de los cuerpos naturales y artificiales; vamos á indicarlas con alguna extension.

La comparacion se funda en cuatro puntos fundamentales; las propiedades físicas, las formas cristalinas, el ciclo de las trasformaciones recíprocas, las reacciones características.

1.° Estudiaremos desde luégo el cuerpo en sí mismo, bajo el punto de vista de sus propiedades físicas, y podemos, por ejemplo, medir su densidad, su punto de ebullicion, su índice de refraccion, su calor específico, etc.; podemos tambien observar cómo se conduce en presencia del agua y de los disolventes en general. Todas estas propiedades del alcohol artificial, referidas á la del natural, son exactamente iguales.

2.° No debemos contentarnos únicamente con este género de comparacion fundado sólo en las propiedades físicas, sino tambien estudiarle en sus combinaciones, y entre ellas, sus compuestos cristalizables. La forma de estos, medidos sus ángulos con precision, nos da datos decisivos.

Es de observar que dos cuerpos isoméricos, tienen en sus derivados cristalinos formas diferentes, ya por el sistema á que corresponden, ya por el valor de sus ángulos y la naturaleza de sus modificaciones.

Con el alcohol artificial, prepararemos compuestos cristalizables; uno de los más netos es el etilsulfato de barita, sal que podemos formular, de la siguiente manera:

$$C^4H^4,HO,BaO,S^2O^6,$$

á fin de ponerla en relacion con la fórmula que hemos adoptado para el ácido etilsulfúrico. Examinemos esta sal; midamos exactamente la forma y los ángulos de sus cristales, y la encontraremos idéntica á la obtenida con el alcohol natural.

3.° Para establecer con certidumbre la identidad de los dos cuerpos, podemos aun trasformarlos en dos series paralelas de compuestos, para llegar de seguida á las sustancias primitivas, pasando por un ciclo de metamorfosis características; comparando

entónces dos á dos los compuestos paralelos, debemos encontrarlos idénticos.

Así, por ejemplo, tomando el alcohol, se le combina con el ácido sulfúrico, dándonos el ácido etilsulfúrico (segundo término de la serie).

Este se trasforma de seguida en etilsulfato de barita (tercer término de la série). Mezclemos esta sal con otra, tal como el benzoato ó acetato de potasa, y calentemos la mezcla al baño de aceite entre 200 ó 220°, y se verifica una descomposicion que produce éter benzóico ó acético; en una palabra, el éter correspondiente al ácido de la sal empleada:

$$C^4H^4,HO,BaO,S^2O^6 + BaO,C^4H^3O^3$$
$$= Ba^2O^2,S^2O^6 + C^4H^4,HO,C^4H^3O^3.$$

Es un cuarto término el éter acético que se escribe así: $C^8H^8O^4$, ó bien $C^4H^5O,C^4H^3O^3$, segun que se siga tal ó cual sistema simbólico.

Con un benzoato se obtendrá de igual modo éter benzóico; $C^4H^5O,C^{14}H^5O^3$. Finalmente, el éter acético ó el benzóico, cualquiera que sea, hervido con hidrato de potasa, regenera el alcohol y la sal correspondiente al ácido generador. El alcohol regenerado forma el quinto término de la serie idéntico al primero.

De esta manera hemos obtenido cinco compuestos sucesivos á partir del alcohol, y estos forman en cierto modo un círculo regular de las metamorfosis que nos conducen al punto de partida. Todos ellos son idénticos, hayan sido obtenidos con el alcohol natural ó el artificial.

4.° Un último género de comparacion, destinado á verificar la identidad de los cuerpos en todas sus propiedades esenciales, puede deducirse de sus reacciones características, por más que estas no sean susceptibles de ser agrupadas en un ciclo regular como las precedentes. Con el alcohol, por ejemplo, preparamos compuestos de otro órden que los éteres, los formados por oxidacion, con el aldehido, $C^4H^4O^2$:

$$C^4H^6O^2 + O^2 = C^4H^4O^4 + H^2O^2,$$

con el ácido acético:

$$C^4H^6O^2 + O^4 = C^4H^4O^4 + H^2O^2,$$

cuerpos que pueden obtenerse, ya con el alcohol natural, ya con el artificial. Aquí aun podemos añadir al estudio comparativo de

sus compuestos, el de sus formas cristalinas; por ejemplo, las de los acetatos ó del aldehidato amónico.

Sometido el alcohol artificial á estas pruebas, y siendo completa la identidad de todos los derivados que da, ya este, ya el natural, y habiendo sido comprobadas, debemos admitir que en nada difieren. Nos hemos extendido en la exposicion de las pruebas para verificar esta identidad, con el fin de demostraros al mismo tiempo el tipo de las que deben utilizarse con este objeto, en la síntesis de las sustancias naturales.

LECCION NOVENA.

SÍNTESIS DE LOS ALCOHOLES POR HIDRATACION.

(Continuacion.)

Sumario.—Sobre la fabricacion industrial del alcohol por medio del etileno.—Dificultades que se oponen al uso del gas del alumbrado.

Síntesis del alcohol acetílico.

Síntesis del alcohol propílico.—Los dos alcoholes propílicos formados por hidratacion y por oxidacion.—Sus trasformaciones recíprocas.

Hidratacion del amileno.

Segundo procedimiento general fundado en el uso de los hidrácidos.—Detalles operatorios.—Síntesis de los éteres clorhídrico, bromhídrico y iodhídrico.—Combinacion del etileno, amileno y acetileno con los hidrácidos.—Trasformacion de los éteres obtenidos en alcoholes.

Antes de continuar con los métodos referentes á la síntesis de los alcoholes, me parece útil deciros algunas palabras acerca de las tentativas industriales que pueden hacerse para fabricar el alcohol por síntesis, é indicar las condiciones que creo necesario llenar para resolver esta cuestion.

Estas pueden formar tres categorías, á saber:

1.° Primeras materias.

2.° Manipulaciones.

3.° Productos obtenidos.

1.° *Primeras materias.*—El gas del alumbrado es el que naturalmente se nos ocurre emplear, pues se fabrica en la industria en grandes cantidades, y sin embargo, es una mala materia primera, porque el etileno que contiene está en él en corta cantidad; en general no se puede evaluar en más de 1 á 2 por 100. Esta cifra os sorprenderá, pues en la mayor parte de los Tratados de Química se la hace elevar hasta un 5, 6 y 8 por 100 y es que en el gas del alumbrado, bajo el nombre de *gas oleificante* (etileno), se comprenden todos los gases absorbibles por el cloro y por el bromo ó lo que es lo mismo, por el ácido sulfúrico de Nordhausen, apreciacion que entendida estrictamente es muy poco exacta, debido á que el cloro, bromo y ácido sulfúrico fumante sustraen del gas del alumbrado, no sólo el etileno, C^4H^4, sino tambien gran nú-

mero de otros gases y vapores, tales como el acetíleno, C^4H^2, del que hemos hecho constar su existencia anteriormente en dicho gas; y además diversos curburos de la fórmula $C^{2n}H^{2n}$, propileno C^6H^6, butileno, C^8H^8, amileno, $C^{10}H^{10}$, y por último, vapores de ciertos cuerpos volátiles como la bencina, $C^{12}H^6$, que se encuentran en cantidad notable, como lo prueba su presencia en los aceites condensados en la preparacion de este gas; asimismo vapor de naftalina y de otros compuestos más ó ménos estudiados; todos estos carburos son absorbidos por dichos cuerpos, todos contribuyen en tanto ó más que el etileno á dar al gas sus propiedades iluminantes. Bajo este punto de vista, la apreciacion del volúmen total absorbido por el bromo y ácido sulfúrico fumante, es un dato precioso, pero no acontece lo propio si se trata de fabricar alcohol ordinario, puesto que sólo el etileno concurre á esta produccion y su cantidad es muy inferior al volúmen total de los gases que contribuyen á las cualidades iluminantes.

De esta pobreza resulta, que para obtener una corta cantidad de alcohol, seria necesario emplear un volúmen enorme del gas del alumbrado, lo cual trae consigo dificultades de diferente naturaleza; así, por ejemplo, 5.000 metros cúbicos del que contiene un 1 por 100 de etileno, nos darán á lo más 2 litros de alcohol, y no es esto todo, las diversas sustancias que contiene dicho gas reaccionando sobre el ácido sulfúrico concentrado, dan productos extraños á aquel. Su formacion es fácil de demostrar, basta, como yo lo hago aquí, hacer pasar una corriente de gas del alumbrado por un matraz que contenga una capa delgada del ácido, para verle ponerse amarillo, y despues pardear rápidamente; al cabo de un dia de contacto, se ennegrece por completo, cual lo veis en esta redomita; al contrario el etileno puro, apenas colorea de amarillo claro. Las impurezas del gas del alumbrado tienen además el doble inconveniente de ensuciar el alcohol y el ácido sulfúrico que se han de regenerar despues.

2.° *Manipulaciones.*—Las manipulaciones relativas á la absorcion del etileno por el ácido sulfúrico en el estado actual de nuestros conocimientos, son muy difíciles de realizar en grande escala económicamente. Hemos visto, en efecto, que no es por medio de una agitacion ordinaria, como se llega á hacer que absorba el ácido sulfúrico el etileno puro, sino que se necesita recurrir á una agitacion excesivamente prolongada y complicada con fenómenos mecánicos particulares; para realizar esta agita-

cion en la industria, seria necesario valernos de un gran gasto de fuerza ó de una máquina más ó ménos costosa. A la verdad, es casi cierto; que operando con una fuerte presion y aumentadas las masas puestas en contacto, siendo sus volúmenes iguales, la reaccion se verificaria rápidamente; mas en este caso, será necesario siempre emplear cierto trabajo para comprimir el gas y valerse al efecto de aparatos de mucho valor. Todas estas dificultades se presentan si se emplea el etileno puro, necesariamente serán mayores y casi insuperables con un gas tan pobre en etileno como el del alumbrado.

3.° *Productos obtenidos.*—La naturaleza de los que se obtengan exige tambien ser examinada; esta es de dos especies, la del alcohol y la del ácido sulfúrico. Empezemos por el primero; el que se obtiene con el gas del alumbrado será, ciertamente, de mala calidad y dotado de olor fuerte empireumático, contendrá diferentes impuridades que provendrán de las materias absorbidas por el ácido sulfúrico y que le ennegrecerán como se ve en esta redomita. El alcohol acetílico, entre otros, se encontrará necesariamente, puesto que dicho gas encierra cantidades sensibles de acetileno, y el procedimiento por el cual realizamos la síntesis del alcohol comun, es aplicable en un todo al de este radical, segun lo veremos bien pronto; este alcohol es análogo al ordinario por su formacion, su solubilidad y volatilidad, pero difiere extremadamente por sus propiedades organolépticas; está dotado de olor picante y análogo al de los productos de la descomposicion de los aceites grasos por el calor, y sus vapores irritan extraordinariamente la garganta y los ojos.

La separacion de estas diversas sustancias que impurifican el alcohol obtenido con el gas del alumbrado, no es seguramente imposible, pero trae consigo gastos extraordinarios. Vamos al otro producto de la reaccion final, es decir, al ácido sulfúrico regenerado, al mismo tiempo que el alcohol por la accion del agua. Este no puede arrojarse sin otro exámen, su peso es muy considerable y su precio bastaria para hacer la fabricacion del alcohol imposible. En efecto, son necesarios 14 gramos próximamente de ácido concentrado para absorber 1 de etileno; más aun, suponiendo que esta cantidad pueda reducirse á la mitad, por los medios convenientes, no es ménos cierto que tal fabricacion exigiria masas enormes del mismo y que seria necesario regenerarle constantemente. En teoría el ácido sulfúrico, despues de la pro-

duccion del alcohol, no contiene más que agua y parece ser sólo necesario concentrarle para que pueda emplearse en una nueva operacion. Pero sin mencionar el gasto de combustible que necesitaria la evaporacion de la masa de agua en que está dilatado, se encuentra además sucio por los diversos productos de las reacciones secundarias; aun sucede esto con el mismo etileno puro, como lo prueba la fuerte coloracion del líquido ácido contenido en esta retorta y que nos ha servido para preparar el alcohol, con mayor razon lo será con el gas del alumbrado. Se hace indispensable calentarle á una temperatura bastante elevada para quemar la materia carbonosa que se forma entónces á expensas del oxígeno del mismo, en cuyo caso una parte se trasformará en ácido sulfuroso; de aquí dos grandes pérdidas de ácido sulfúrico y sin embargo inevitables. En razon á las circunstancias que acabo de exponer, juzgo que el gas del alumbrado, con su composicion actual, no puede ser jamás una fuente industrial de alcohol. Otra cosa seria si se descubriese un manantial natural de gas oleificante, análogo á los de petróleo de América; al mismo fin llegariamos utilizando un resíduo cualquiera de fabricacion, procurándosele artificialmente, y por decirlo así sin gasto, con tal que tuviera un 20 ó 30 por 100 de etileno. Con semejantes condiciones esta fabricacion del alcohol, podria llegar á ser utilizable industrialmente y competir con el procedimiento que en general se emplea y que consiste en obtenerle por fermentacion.

La gran ventaja que presenta este último procedimiento, es la de que nada ponemos de nuestra parte, para que tengan lugar las reacciones químicas que le originan; el alcohol por fermentacion proviene siempre del azúcar, la cual se forma cada dia naturalmente por el trabajo químico de la luz solar que convierte gratuitamente en él, al ácido carbónico de la atmósfera; todo el dispendio corresponde al cultivo y la destilacion. Al contrario valiéndonos del etileno es necesario hacer que intervengan las afinidades químicas del ácido sulfúrico, es decir, de un producto que lleva consigo el coste de su fabricacion, la destilacion interviene tambien como en el procedimiento anterior; seria, pues, necesario que las manipulaciones fuesen ménos gravosas que el coste del cultivo.

En resúmen, en tanto que las condiciones actuales de orígen del etileno no cambien, juzgo que no hay que fundar esperanza alguna industrial en este método.

Volvamos ahora á la exposicion del método general de síntesis de los alcoholes por hidratacion, y hagamos aplicacion de él á otros carburos de hidrógeno, á fin de esclarecer el caso más interesante que se puede presentar. Empecemos por el acetileno y examinemos su trasformacion en alcohol acetílico. Esta es en un todo semejante á la del etileno; fijando 2 equivalentes de agua sobre el etileno, C^4H^4, se obtiene alcohol ordinario, $C^4H^6O^2$; de igual modo, fijando otros 2 sobre el acetileno, C^4H^2, se obtiene alcohol acetílico, $C^4H^4O^2$:

$$C^4H^2 + H^2O^2 = C^4H^4O^2.$$

Difieren estos alcoholes en 2 equivalentes de hidrógeno, de igual manera que los carburos á que corresponden. La combinacion se efectua exactamente como en la síntesis del alcohol comun, siendo los detalles de la manipulacion en un todo semejantes.

En un frasco esmerilado que se coloca lleno de acetileno sobre el mercurio, se introduce cierta cantidad de ácido sulfúrico concentrado; al pronto no se percibe reaccion alguna, una corta agitacion no da lugar á fenómenos notables; pero si se prolonga ésta, como lo hemos hecho con el etileno, despues de tres ó cuatro mil sacudidas, el acetileno es completamente absorbido; si se continúa por algun tiempo la agitacion, reemplazando el gas absorbido por nueva cantidad, se llega á saturar el ácido; de esta manera resulta el ácido acetilsulfúrico análogo al etilsulfúrico. Si se trata la mezcla ácida por una gran cantidad de agua, destilando despues, se obtiene por resultado el alcohol acetílico; su volatilidad, siendo mayor que la del agua y comparable á la del alcohol comun, permite separarle de igual modo por destilacion. Sin embargo, en este método, debemos tomar algunas precauciones nuevas, en razon á ciertas diferencias entre uno y otro.

El alcohol acetílico no es como el ordinario, soluble en agua en todas proporciones, exige muchos volúmenes de ésta para disolverse; de aquí resulta que en el curso de la segunda y tercera destilacion fraccionada, se ve sobrenadar en la superficie de los primeros productos destilados una capa oleosa, que es alcohol acetílico; si se prolonga la destilacion, el agua que va siendo cada vez más abundante, concluye por redisolver el producto que pasó primero. En todo caso, para separar los dos líquidos, se puede emplear el mismo artificio que anteriormente, es decir, añadir á la mezcla cierta cantidad de carbonato de potasa puro; el alcohol

acetílico casi insoluble en una solucion acuosa de esta sal, se separa sobrenadando en ésta. Aquí veis estos diversos fenómenos.

Una segunda diferencia entre uno y otro alcohol, consiste en la gran alterabilidad del acetílico, pues al contacto del aire se oxida con prontitud y produce resinas cuya consistencia llega á ser semejante á la de la trementina.

La accion que ejerce sobre nuestros órganos, no es ménos diferente; los vapores del alcohol acetílico son extremadamente irritantes; algunas gotas esparcidas en una habitacion, bastan para excitar el lagrimeo é irritar la garganta de todos los que en ella se encuentren. Una sola gota disuelta en gran cantidad de agua, hace su ingestion muy desagradable; cuyas propiedades sobre el organismo concuerdan perfectamente con su gran alterabilidad, puesto que los cuerpos que actuan sobre nuestros órganos en semejantes casos, lo hacen en virtud de ciertas reacciones químicas, que tienen lugar entre estos y la sustancia de sus tejidos; los que están dotados de afinidades químicas activas á la temperatura ordinaria, son en general muy irritantes.

Vamos á hacer otra aplicacion del mismo método á la síntesis del alcohol propílico, lo que dará lugar á algunas nuevas consideraciones.

El propileno es un carburo gaseoso análogo al etileno, y que tiene por fórmula C^6H^6.

Es un gas que contiene los mismos elementos que aquel, combinados en las mismas proporciones, pero condensados de tal manera que 1 litro de propileno encierra las mismas cantidades de carbono é hidrógeno que 1 $^1/_2$ litros del segundo.

Aquí aun seguiremos la misma marcha que anteriormente. Pongamos en contacto en un frasco el propileno con el ácido sulfúrico concentrado, el gas es rápidamente absorbido y la absorcion es total al cabo de algunas agitaciones, y se forma casi instantáneamente el ácido propilsulfúrico:

$$C^6H^6,H^2O^2,S^2O^6,$$

muy análogo al etilsulfúrico:

$$C^4H^4,H^2O^2,S^2O^6;$$

añadamos agua á la mezcla del ácido propilsulfúrico y sulfúrico que hemos extraido, y destilemos con las precauciones convenientes y obtendremos alcohol propílico, $C^6H^8O^2$:

$$C^6H^6,H^2O^2,S^2O^6 + H^2O^2 = C^6H^8O^2 + S^2O^6,H^2O^2.$$

El alcohol propílico es un líquido volátil, hierve á 85°, miscible con el agua, precipitable de su disolución acuosa por el carbonato de potasa, en suma, muy semejante al alcohol ordinario. Sin embargo, da lugar á una observacion nueva y muy interesante: miéntras el alcohol etílico producido artificialmente por medio del etileno es idéntico con el que procede de la fermentacion alcohólica, el propílico, debido al propileno, no lo es con el obtenido por este medio; sin embargo, los dos tienen igual fórmula, igual funcion química, los dos dan éteres y combinaciones semejantes, pero el alcohol propílico por fermentacion hierve á 96°, miéntras que el procedente de la síntesis lo verifica á 85°, luego no son idénticos y sí isoméricos; así que los compuestos cristalinos á que dan lugar presentan formas diferentes. Sus éteres forman asimismo séries paralelas isoméricas: finalmente, si examinamos dos ciclos paralelos de metamorfosis, hasta volver al punto de partida, ó sea al alcohol, se observará la divergencia de orígen. Estos son hechos de alta importancia que he observado en los alcoholes propílicos, pero la iniciativa de este estudio parte de las observaciones de Wurtz relativas á la diferencia que existe entre el alcohol amílico obtenido por hidratacion, siguiendo uno de los métodos generales, y el que proviene de la fermentacion.

Estas observaciones conducen á preguntarse si este alcohol propílico natural está fuera de los métodos de síntesis, lo cual no es cierto, porque, en efecto, sus propiedades, así como el conjunto de analogías, nos hacen admitir podrá ser preparado por los métodos de oxidacion, lo que veremos al aplicarlos á la obtencion del hidruro de propileno, C^6H^8. Añadiré, para completar este órden de consideraciones, que es fácil pasar del alcohol propílico obtenido por el método de hidratacion á su isomérico que resulta por el de oxidacion y recíprocamente: á esta consecuencia se llega, como vamos á demostrarlo en la trasformacion del carburo C^6H^6 en C^6H^8, es decir, del propileno en su hidruro: por otra parte, nosotros sabemos ya realizar esta doble trasformacion.

Hé aquí la série de reacciones á que debemos recurrir: por una parte, dado el alcohol de hidratacion $C^6H^8O^2$, se le trata por el ácido sulfúrico con el auxilio del calor, el cual se deshidrata y produce el propileno C^6H^6 y forma con el bromo el bromuro $C^6H^6Br.^2$, precisamente en las mismas condiciones y con igual facilidad que el etileno: este bromuro, por los procedimientos expuestos al hablar de aquel, es decir, de su hidruro obtenido mediante el ioduro potá-

sico y el agua, se combina su bromo con el hidrógeno y da el hidruro de propileno C^6H^8; por último, este, oxidado indirectamente por el método que aplicaremos pronto al formeno, engendra el alcohol propílico por oxidacion $C^6H^8O^2$; de esta manera llegamos á convertir el primero en el segundo.

Recíprocamente, el alcohol por oxidacion tratado por el ácido sulfúrico poduce propileno C^6H^6; por medio del cual y el mismo ácido se obtiene fácilmente el de hidratacion. Entre estos dos alcoholes isoméricos se puede establecer un ciclo regular de metamorfosis recíprocas.

Los hechos que anteceden merecen alguna atencion bajo otro punto de vista: ellos prueban que las propiedades de un cuerpo son dependientes muchas veces de las que tienen las sustancias que le originan, y por tanto, dos orígenes diferentes pueden dar lugar á dos cuerpos isoméricos. De aquí resulta que es indispensable para que una síntesis esté á cubierto de toda crítica, establecer con exactitud el orígen de los cuerpos con que se ha alcanzado, puesto que segun él puede comunicar á los cuerpos obtenidos una constitucion derivada de las sustancias empleadas como primeras materias, ó sea una estructura que les haga aptos para reproducir de preferencia la combinacion de la que se les ha derivado. Toda síntesis rigorosa debe hacérsela independiente de esta consideracion de orígen.

Expongamos un último ejemplo del método de hidratacion con las precauciones que exige y nos valdremos esta vez de un carburo líquido, del amileno,

$$C^{10}H^{10}$$

que pertenece á la misma série general $C^{2n}H^{2n}$ que el etileno y el propileno. Si le tratamos por el ácido sulfúrico, para obtener el alcohol es necesario recurrir á ciertas precauciones. Poniendo simplemente en contacto el amileno con el ácido sulfúrico concentrado, no se originan fenómenos tan sencillos como con el propileno; se desenvuelve una enérgica reaccion como veis, hasta calentarse el líquido y entrar en ebullicion, dando por resultado un soluto turbio y coloreado que poco á poco se separa en dos capas, la superior constituida por un cuerpo oleoso, que es un carburo de hidrógeno poco volátil, de la fórmula $C^{20}H^{20}$, llamado diamileno, ó sea amileno condensado; es la inferior ácido sulfúrico que apénas da indicios de contener ácido amilsulfúrico análogo al etilsulfúrico (1),

(1) Se produce además un ácido amileno-sulfúrico, probablemente isomérico con el precedente, pero que no se descompone por el agua.

$C^{10}H^{10},H^2O^2,S^2O^6$

cuyo ácido puede servir ciertamente para regenerar el alcohol amílico con tal que se le haga hervir en agua, pero el producto es muy escaso.

Para que en esta operacion el éxito sea completo, es necesario evitar cuanto sea posible la formacion del carburo condensado que constituye el producto principal, lo cual se consigue con el auxilio de un artificio sumamente fácil de ejecutar: basta moderar la accion del ácido sulfúrico sobre el amileno añadiéndole cierta cantidad de agua, el tercio de su volúmen próximamente ó algo más; se deja enfriar el ácido y despues se le añade su volúmen de aquel y se agita el todo, procurando evitar una gran elevacion de temperatura. A los cinco minutos se vierte el líquido en 15 ó 20 volúmenes de agua y se deja en reposo, se filtra despues para separar el carburo oleoso que tambien se forma ahora, se destila, y el alcohol amílico por hidratacion se condensa en el recipiente á la vez que el agua, y del que una parte se separa en los primeros productos destilados, y otra permanece en disolucion: para aislarla se puede emplear ó el carbonato potásico ó bien la destilacion fraccionada.

Los hechos expuestos demuestran que este método, fundado en la accion del ácido sulfúrico, es general en principio, pero es necesario en la práctica modificarle segun las propiedades de los cuerpos á los que se aplica.

Otro segundo procedimiento general para obtener los alcoholes por hidratacion, consiste en emplear los hidrácidos en sustitucion del ácido sulfúrico, y es más ámplio aún si se quiere que el primero, sin presentar sus dificultades; pero su ejecucion es más pesada y trabajosa.

En efecto, he visto que si se ponen en contacto ciertos carburos de hidrógeno, tales como el etileno, el propileno, el amileno, el acetileno, etc., con los ácidos clorhídrico, bromhídrico y iodhídrico, se combinan directamente y producen los éteres correspondientes. Hé aquí la guía práctica que varía segun la temperatura, ó que se actúa con un gas ó con un líquido. Sea desde luégo un gas, tal que el propileno y un hidrácido capaz de reaccionar en frio sobre él, cual sucede con el iodidohídrico. Se llena un frasco de un litro de aquel, evitando que penetre agua ó mercurio en él, se introduce despues un tubo cerrado por uno de sus extremos que contenga 30

ó 40 centímetros cúbicos de una solucion acuosa de ácido iodhídrico saturada en frio (densidad 1'9), se cierra sólidamente con tape de vidrio y se abandona la mezcla en sitio oscuro á fin de evitar la accion de la luz sobre los compuestos iodados. Al cabo de algunos dias aparece en el interior del frasco un líquido oleoso, cuya cantidad aumenta continuamente durante cierto tiempo, y despues de algunas semanas el propileno se ha trasformado por completo en éter propiliodhídrico.

$$C^6H^6 + HI = C^6H^7I.$$

Aquí tenemos un frasco, en el cual el experimento descrito se ha efectuado de antemano: en él se ve el líquido oleoso: procedo á abrirle, y un silbido indica la entrada del aire á ocupar el vacío que dejó el propileno despues de ser absorbido: vierto los líquidos en una campana que contiene agua, y el éter propiliodhídrico se precipita en el fondo. Se extrae con una pipeta, se le agita con un pequeño cilindro de potasa, y se destila; hierve á 92°. Ya diremos cómo se le puede trasformar en alcohol propílico.

Este éter puede obtenerse seguramente como lo hemos hecho, pero exige mucho tiempo, es preferible prepararle manipulando á 100°. Supongamos que se desea combinar con un hidrácido un gas tal que el etileno, ó bien hacer que reaccione el propileno sobre el ácido clorhídrico con el auxilio de una temperatura de 100°; entónces tenemos que recurrir á vasos estirados á la lámpara. Se toma un matraz de cuello largo de un litro próximamente de capacidad y bastante resistente, y se introduce en él una ampolla que contenga 20 ó 30 gramos de solucion acuosa, saturada en frio, del ácido que se quiera emplear; se estrecha el cuello á la lámpara en dos puntos, de tal modo que aquella se encuentre colocada entre los dos estrechamientos: á uno de estos se adapta un tubo de caoutchouc que lleve una llave con el objeto de ponerle en comunicacion con la máquina neumática. Hecho el vacío en él, se le une á un recipiente que contenga etileno; inmediatamente aquel se llena de este gas bajo una presion que al fin debe ser igual á la atmosférica, y se le cierra entónces á la lámpara. Sacudiéndole con precaucion, se rompe la ampolla, la cual préviamente ha debido cerrarse á la lámpara tambien, para poder practicar el vacío en el matraz y sin desprender el ácido de la solucion; rota esta, el ácido y el carburo se ponen en contacto y su combinacion se consigue calentando el aparato á 100° en baño de maría durante un tiempo que

es de doscientas horas para el ácido clorhídrico y de quince ó veinte para el iodido-hídrico.

Para simplificar las operaciones cuando se trata de un gas que puede proporcionarse en abundancia, se prescinde de hacer el vacío y se llena aquel expulsando el aire por desalojamiento con el auxilio de una corriente del gas sometido á la experiencia; es lo que se hace particularmente con el etileno: se cierra de seguida á la lámpara y se le calienta hasta la temperatura deseada.

En todos los casos se obtiene, finalmente, el éter iodhídrico ú otro análogo, siendo la reaccion muy sencilla, y la que podemos expresar por la siguiente ecuacion:

$$C^4H^4 + HI = C^4H^5I.$$

Una fórmula idéntica representa la formacion de los éteres bromhídrico y clorhídrico. Esto en cuanto á los carburos gaseosos cuya manipulacion ofrece mayor dificultad.

Los carburos líquidos se prestan mejor á las experiencias. Sea, por ejemplo, el amileno: se coloca en un tubo de vidrio verde muy resistente una capa de este, y sobre él otra de solucion acuosa de un hidrácido; se cierra el tubo á la lámpara y se eleva su temperatura de 100 á 120° por el tiempo suficiente.

Cuando los éteres que intentamos preparar son ménos volátiles que el clorhídrico ordinario, se puede proceder con más rapidez siguiendo una marcha un tanto diversa. Supongamos que nos proponemos obtener el amilclorhídrico $C^{10}H^{11}Cl$, será suficiente tomar una solucion saturada en el acto de ácido clorhídrico en alcohol absoluto; se le añade poco á poco amileno como lo hacemos aquí, y el carburo sobrenada algunos instantes, pero de seguida por una agitacion continuada se disuelve por completo: hay gran desprendimiento de calor, y la reaccion se efectúa con rapidez. Si añado cierta cantidad de agua á la mezcla, vereis separarse un líquido oleoso, el cual es el éter amilclorhídrico formado á vuestra presencia y casi en el momento; sin embargo, para que la reaccion sea íntegra, exige un contacto de algunas horas.

Hemos obtenido el éter amilclorhídrico, le separamos por decantacion y le agitamos con una solucion acuosa de potasa; despues de practicar esto, que le priva de alguna pequeña cantidad del ácido que ha permanecido disuelto, es una sustancia neutra que no precipita por las sales de plata. Contiene, sin embargo, cloro, porque arde con llama fuliginosa teñida de verde, característica de los cuerpos

clorados; para percibir bien el color verde de la llama, muchas veces encubierto por la abundancia del depósito de carbon, el experimento debe hacerse con algunas gotas solamente y en presencia de un gran exceso de aire. Al arder el ácido clorhídrico empeñado en la combinacion y en cierto modo latente, reaparece y su presencia puede reconocerse con facilidad por medio del nitrato de plata. La reaccion que se produce aquí entre el hidrácido y el amileno es una síntesis directa y análoga á la del etileno con el mismo hidrácido:

$$C^{10}H^{10} + HCl = Cl^{10}H^{11}Cl.$$

Hasta ahora sólo nos hemos ocupado de experimentos en que los carburos é hidrácidos se combinan equivalente á equivalente, obteniendo los éteres correspondientes á los alcoholes llamados monoatómicos, mas el procedimiento es aplicable tambien á los poliatómicos.

Sea, por ejemplo, el acetileno C^4H^2, pongámosle en un frasco en contacto con una solucion acuosa saturada de ácido iodhídrico, en cuyo caso se combina poco á poco á la temperatura ordinaria y en el espacio de algunas semanas. Un líquido pesado se precipita, y este es el éter diiodhídrico derivado del acetileno:

$$C^4H^2 + 2HI = C^4H^4I^2.$$

Este éter es neutro y destila casi sin descomponerse á 182°; isomérico, pero no idéntico con el ioduro de etileno, cuerpo susceptible de cristalizar y ménos estable que él: finalmente, se puede tener como cierto que este nuevo éter, tratado por iguales procedimientos que el ioduro de etileno, dará un alcohol diatómico $C^4H^6O^4$ isomérico del glicol. No insistiré sobre estos hechos; me limito sólo á señalarlos para demostraros la generalidad de los métodos que os he expuesto.

Resulta de todo, que podemos, en general, formar por síntesis éteres, combinando la mayor parte de los carburos de hidrógeno con los hidrácidos; sin embargo, no hemos alcanzado aún más que la mitad del resultado que nos propusimos: es necesario ahora resolver esta segunda cuestion: ¿cómo preparar los alcoholes correspondientes á estos éteres? Tratarlos por la potasa en presencia del agua, es lo que se ocurre desde luégo; pero esta reaccion no es exacta, pues el alcohol formado las más veces no es sino una exigua parte del producto que le origina. La potasa disuelta en el alcohol ordinario debe rechazarse de una manera absoluta; no sólo es más

ó ménos difícil separar el alcohol formado del que se introduce en la reaccion, sino que además esta, en general, no reproduce un alcohol correspondiente al éter clorhídrico, y en vez de él se origina uno mixto, y cuyo fraccionamiento presenta tantas dificultades como las de aquel. En tal estado, la marcha que conviene seguir consiste en trasformar desde luégo los éteres de hidrácidos en los de oxácidos, despues de descomponer estos por la potasa, lo cual no ofrece dificultad alguna.

Para el efecto se pone el éter clorhídrico en contacto con el acetato de sosa, por ejemplo, en un tubo estirado, y se sostiene la mezcla por cuarenta horas á la temperatura de 140° próximamente.

La reaccion podemos representarla de la manera siguiente:

$$C^4H^5Cl + C^4H^3O^3,KO = KCl + C^4H^3O^3,C^4H^5O.$$

Nos valemos aquí del símbolo del óxido de etilo por ser en este caso muy cómoda su adopcion.

Tambien puede recurrirse á otras sales para conseguir esta metamorfosis, siendo el mismo principio en el que se funde la reaccion: en otro lugar insistirémos en más detalles.

Obtenido el éter acético, se aisla por destilacion, despues se calienta con la potasa en presencia del agua y va descomponiéndose poco á poco; al cabo de diez á quince horas de contacto á 100°, ya en retorta, ya en tubo alargado, se regenera el alcohol segun lo indica la ecuacion siguiente:

$$C^4H^3O^3,C^4H^5O + KO,HO = C^4H^3O^3,KO + C^4H^6O^2.$$

La série de trasformaciones en virtud de las cuales el éter clorhídrico se metamorfosea en alcohol, pueden resumirse en esta relacion teórica:

$$C^4H^5Cl - HCl + H^2O^2 = C^4H^6O^2.$$

Tal es el segundo procedimiento general por medio del que se consigue la síntesis de los alcoholes por hidratacion, en el cual se hacen intervenir tres reacciones sucesivas, á saber:

1.ª La combinacion de un carburo con un hidrácido.
2.ª La trasformacion del éter hidrácido en éter oxácido.
3.ª Finalmente, la descomposicion de este último por la potasa.

Siguiendo esta marcha, hay una reaccion más que en la primera, fundada en el empleo sucesivo del ácido sulfúrico y el agua; sin embargo, este es de fácil aplicacion y más general.

LECCION DÉCIMA.

FORMACION DE LOS CARBUROS DE HIDRÓGENO POR MEDIO DEL AGUA Y DEL ÁCIDO CARBÓNICO.

Sumario.—Dificultades que se oponen á la síntesis de las materias orgánicas por la reduccion del agua y del ácido carbónico.—Analogía de esta reaccion con la formacion natural de los principios orgánicos de las plantas.

Reduccion del hidrógeno sulfurado y del ácido sulfocarbónico.—Condiciones para la experiencia.—Formacion del gas de los pantanos.

Reduccion del agua y del ácido carbónico.—Gradacion sucesiva.—Oxido de carbono.—Síntesis del ácido fórmico.—Su trasformacion en gas de los pantanos.

Hasta aquí hemos expuesto un primer método general para sintetizar los cuerpos orgánicos por la combinacion de los elementos; al efecto hemos preparado desde luégo un carburo de hidrógeno, el acetileno, C^4H^2, por la union del carbono con el hidrógeno; por diferentes adiciones de este metaloide, le hemos trasformado de seguida en otros dos carburos, el etileno C^4H^4, y su hidruro C^4H^6, y por último, mediante la hidratacion de los dos primeros, hemos obtenido los alcoholes y en su consecuencia toda una série de derivados. Vamos ahora á conseguir los mismos resultados, es decir, la formacion de dichos carburos de hidrógeno y la de los alcoholes, partiendo no de los elementos carbono é hidrógeno, sino de estos completamente oxidados, ó sea del ácido carbónico y del agua, que son precisamente dos manantiales de dichos elementos en los séres organizados.

Bajo este punto de vista el problema que se presenta es de gran interes, pues nos pone en camino del procedimiento más general y semejante al que la naturaleza parece seguir en la formacion de las materias orgánicas. Los vegetales, en efecto, absorben el ácido carbónico del aire para apropiarse el carbono; toman el agua y se apoderan del hidrógeno; los principios formados con estos elementos son los que sirven de alimento á los animales; luego lo que en la naturaleza realizan los vegetales con el concurso aún misterioso de la luz solar, nos es dado realizarlo tambien en nuestros laboratorios por medio de los métodos que vamos á exponer.

Se trata hoy de combinar el carbono del ácido carbónico y el hidrógeno del agua: á simple vista es empresa difícil, porque uno y otro compuesto son muy estables, resisten temperaturas muy elevadas, á reactivos muy enérgicos, y como los que queremos obtener son ménos fijos, muy destructibles por el calor y por los reactivos, es necesario en cierto modo invertir aquí las leyes naturales de la afinidad. De esto nacen las dificultades que hemos hallado para las reacciones que se apoyan en el método que nos ocupa, y en el cual hemos seguido la pendiente natural de la misma.

Los procedimientos que expondremos para resolver este nuevo problema se fundan en un principio análogo al de que nos valemos en Química mineral ateniéndonos á las reglas que nos hemos impuesto; haremos reaccionar sobre el agua y ácido carbónico ciertos agentes reductores, capaces de quitarles su oxígeno de manera que queden el carbono é hidrógeno en presencia y al estado naciente; tal será el principio general de nuestras síntesis, y para aplicarle nos valdremos de artificios particulares que variarán segun el caso.

Para conseguir mejor los procedimientos en cuyo auxilio hemos de alcanzar se reduzcan uno y otro compuesto, y ántes de exponer estos, vamos á resolver otro problema idéntico en su fundamento, pero más sencillo en la práctica. En lugar de las combinaciones oxigenadas del carbono é hidrógeno, nos valdremos como fuentes de dichos elementos de los compuestos sulfurados, por ser estos más fáciles de reducir que los primeros.

Sean, pues, el sulfuro del carbono ó ácido sulfocarbónico C^2S^4, que corresponde al ácido carbónico C^2O^4, y el ácido sulfídrhico S^2H^2, que lo verifica con el agua H^2O^2. Observemos, por otra parte, que estos dos compuestos sulfurados pueden obtenerse, así como sus correspondientes, por la combinacion directa de los elementos que los constituyen, pues, los orgánicos que de ellos se derivan proceden, de igual modo, de una síntesis total.

El primero de estos, el sulfuro de carbono, nos proporcionará el carbono; el segundo, el ácido sulfídrhico, el hidrógeno: se trata de sustraer el azufre de los dos á la vez, y simultáneamente los otros dos elementos; hallándose en presencia al estado naciente, se combinarán, y el carbono que obtendremos corresponderá al súlfido carbónico por la relacion de sus elementos:

$$C^2S^4 + 2H^2S^2 - 4S^2 = C^2H^4,$$

cuyo carburo no es otro que el formeno ó gas de los pantanos. ¿Qué procedimiento emplearemos pues para sustraer el azufre? Vamos á servirnos de un cuerpo que evidentemente tenga afinidad para con este elemento. Los metales se prestan desde luégo y el cobre, sobre todo, da resultados más breves y elegantes. La reaccion que tiene lugar es muy sencilla y puede representarse así:

$$C^2S^4 + 2H^2S^2 + 16Cu = C^2H^4 + 8Cu^2S;$$

obteniéndose el formeno y sulfuro cuproso.

¿En qué condiciones podremos realizar esta experiencia?

A la temperatura ordinaria nada sucede, pero á partir del rojo sombra es cuando se combina el cobre con el azufre de dichos compuestos. Mas á otra superior puede el formeno mismo descomponerse; la práctica, pues, está reducida á límites muy restringidos. En resúmen, se necesita hacer que pase una corriente de ácido sulfídrhico cargado de vapor de sulfuro de carbono sobre el cobre calentado á dicha temperatura.

El aparato consiste en un frasco productor del hidrógeno sulfurado y de otra disolucion donde se le lava en agua; de un tubo de cloruro de calcio y de un matraz á donde se hace pasar en seguida al súlfido-hídrico para ponerle en contacto con el sulfuro de carbono, ya en frio, ya calentado ligeramente; por último, de un tubo largo de vidrio verde poco fusible y lleno completamente de limaduras de cobre, el cual cuando lo atraviesa el gas cargado de sulfuro de carbono puede calentarse al rojo sombra con un hornillo de los de análisis elemental.

Para purificar el formeno se le hace llegar á la salida del tubo, primeramente á un frasco vacío y despues á una disolucion de acetato de plomo, que le purifica del hidrógeno sulfurado, y finalmente se le recoge en el baño hidro-neumático. Cuando la sal de plomo empieza á ennegrecerse, se detiene la operacion para evitar la presencia de los vapores del sulfuro de carbono no descompuesto. Si se quiere obtener en mayor cantidad, convendrá aumentar las dimensiones de las diversas partes del aparato, y en particular sustituir el tubo de vidrio en que se verifica la reaccion por un vaso de cobre ovoideo provisto de dos tubos largos del mismo metal, soldados en sus dos extremos y capaz de contener algunos kilógramos de las torneaduras; he aquí un vaso de esta especie y del que me he valido en mis experimentos; y el gas obtenido es formeno mezclado ácierta cantidad de hidrógeno libre que se origina al

mismo tiempo, como lo veis, arde con llama brillante y produccion considerable de ácido carbónico.

Réstanos aislar este carburo al estado de pureza, lo cual se consigue agitando la mezcla gaseosa con un disolvente tal como el alcohol, que le disuelve en proporcion considerable, miéntras que apénas lo verifica con el hidrógeno. Para esto se emplea el alcohol absoluto préviamente hervido y en volúmen tal que sea muchas veces mayor que el del gas que se va á purificar. Se agita el todo por algunos instantes, se separa el alcohol y despues se aisla el formeno, haciendo hervir el líquido; se lava el gas que se desprende por este medio con algunas gotas de ácido sulfúrico concentrado, á fin de privarle de los vapores de alcohol.

Hemos resuelto de este modo la primera cuestion: obtener el gas de los pantanos desulfurando en una misma reaccion los compuestos de carbono é hidrógeno y azufre. Volvamos ahora á nuestro principal problema y propongámosnos desoxidar el agua y el ácido carbónico, á lo cual llegaremos empleando un mecanismo análogo al precedente, aunque algo más complicado. Aquí el ácido lleva el carbono, el agua el hidrógeno; para obtener el formeno por la reaccion de los elementos nacientes no se trata más que de eliminar el oxígeno:

$$C^2O^4 + 2H^2O^2 - 4O^2 = C^2H^4.$$

Se consigue esto dividiendo la reduccion del ácido carbónico en dos tiempos, por ser muy estable para poderle quitar todo él de una sola vez y á temperatura baja; sustraeremos desde luégo la mitad y resultará óxido de carbono.

$$C^2O^4 - O^2 = C^2O^2.$$

Despues desoxidaremos este óxido y el agua á la vez, de forma que se consiga la reunion del carbono y del hidrógeno nacientes.

Desarrollemos esta série de reacciones: la primera consiste en convertir el ácido carbónico en óxido de carbono, á lo que se llega con facilidad; basta que se haga pasar una corriente de dicho gas por carbon enrojecido siguiendo el procedimiento clásico para su preparacion. La reaccion es esta:

$$C^2O^4 + C^2 = 2C^2O^2.$$

En vez del carbon puede emplearse un metal, el hierro, por ejemplo, y efectuarlo calentando una mezcla de este y carbonato bárico. Hé aquí la manera de proceder.

En lugar de continuar en la desoxidacion del óxido carbónico al mismo tiempo que la del agua, los combinaremos entre sí para constituir un compuesto cuya reduccion consecutiva los proporcionará al estado naciente y en las condiciones más favorables; este compuesto, que hace aquí el papel de intermediario en el ácido fórmico, $C^2H^2O^4$;

$$C^2O^2 + H^2O^2 = C^2H^2O^4.$$

Expongamos de qué manera se consigue la formacion de este ácido mediante los dos cuerpos dichos, y encontraremos interesante el mecanismo de sus particularidades, y sobre las que creo útil extenderme en detalles. Las afinidades del agua, siendo poco enérgicas, su combinacion con el óxido no se consigue directamente, es necesario hacer que intervenga una fuerza de combinacion más poderosa; la de una base se ocurre al momento puesto que se trata de formar un ácido.

Para realizar la síntesis del ácido fórmico, se coloca en un matraz de cuello largo, cierta cantidad de hidrato potásico disuelto en una corta cantidad de agua, se afila su cuello á la lámpara y se le llena de óxido por desalojamiento del aire, tan exactamente como sea posible, y despues se le cierra fundiendo la parte afilada. En frio apénas es sensible la reaccion en las condiciones de temperatura ordinaria, así es que se indica en los análisis de gases cuando se trata de separar dicho óxido del ácido carbónico, que este es absorbido por un fragmento de potasa humedecida, miéntras no lo es el óxido, hecho que es cierto en las condiciones en que se procede á esta separacion. Sin embargo, si se prolonga el contacto por un tiempo considerable, la reaccion entre el álcali y el óxido de carbono empieza á manifestarse poco á poco, y al cabo de algunos dias sería ya sensible á ensayos delicados; al fin de algunos meses se encontrará haber sido completa la absorcion del gas. Mas este medio es pesado, miéntras que podemos acelerar la reaccion ajustándonos á una regla ordinaria, á la elevacion de temperatura.

Calentemos el matraz, preparado segun se ha dicho, á 100° por setenta ú ochenta horas, y en este caso aquella se realiza y es completa; á una temperatura más elevada, á 200°, por ejemplo, hubiese sido más rápida, pero las presiones interiores que tiene que experimentar el aparato por parte del vapor de agua serian considerables y se correria el riesgo de una explosion. En las condiciones dichas la absorcion, decimos, es completa, y aquí teneis

un matraz sometido á 100° por tiempo suficiente; rompo la punta bajo mercurio y veis á este precipitarse en el vaso hasta llenarle con rapidez por completo. El gas ha desaparecido trasformado en formiato de potasa:

$$C^2O^2 + KO,HO = C^2HO^3,KO.$$

Así, pues, en la base de nuestra síntesis encontramos una vez más el papel que desempeña el tiempo, tan necesario para la formacion de las materias que contienen los tejidos vegetales y animales, y se ve ser de igual manera, como desde luégo podia esperarse, una de las condiciones para reproducirlas artificialmente.

En efecto, el ácido fórmico que acabamos de obtener no es simplemente un producto de laboratorio, se encuentra muy repartido en la naturaleza, ya en las secreciones de ciertos animales como las hormigas rojas y orugas procesionarias, ya en los tejidos y órganos de otros y de algunos vegetales; este ácido es, pues, un compuesto verdaderamente orgánico, tanto por su composicion ternaria, cuanto por su instabilidad, y por ello va á servirnos para la síntesis de los carburos de hidrógeno. Pero ántes de llegar á estos nuevos experimentos asegurémosnos de la marcha de nuestra demostracion experimental con las pruebas necesarias; unas son relativas á la existencia de dicho ácido, que decimos hemos obtenido; las otras en la identidad del artificial con el natural que lleva igual nombre.

Válgámosnos de sus reacciones generales, y para ello, por medio del líquido alcalino que contiene este matraz, pueden ser comprobadas de diversas maneras. Libre ó combinado goza, por ejemplo, de la propiedad de reducir las sales de plata; pongamos cierta cantidad de formiato de sosa en contacto de una solucion de nitrato argéntico, y desde luégo veremos formarse un precipitado de formiato de plata; despues, llevando el líquido hasta la ebullicion, el formiato desaparece y es reemplazado por plata metálica y ácido carbónico. Será suficiente neutralizar nuestro líquido, que contiene un exceso considerable de potasa, mezclarle con nitrato argéntico y calentar despues para obtener cierta cantidad de plata reducida. Esta es una primera demostracion, pero no suficiente; para mayor rigor debemos aislarle destilando el líquido, habiendo tratado ántes el formiato por un ácido más enérgico; despues le combinaremos con las bases, de manera que se obtengan compuestos cristalizados, tales como el de barita y plomo, por ejemplo, por

último, comparemos estos cristales con los que da el ácido natural.

El ácido fórmico puede ser sometido de esta manera á una série de pruebas comparativas con el natural, en conformidad á los principios sentados anteriormente y que deben seguirse siempre que se verifique la síntesis de un cuerpo de la naturaleza. Hemos pues conseguido dicho ácido con los elementos del agua y del ácido carbónico; vamos ahora á valernos de él para preparar el formeno.

Se trata de reducir á la vez el óxido de carbono y el agua reunidos en este compuesto, de modo que combinemos el carbono del uno con el hidrógeno de la otra. Para esto encuentro como el reductor más eficaz al óxido de carbono empeñado en el compuesto carbonado mismo. Este óxido tiende á volver al estado de ácido carbónico, como lo acabamos de ver en la accion reductora que el ácido fórmico ejerce sobre el nitrato de plata, é igual tendencia tiene lugar en las condiciones que voy á definir á expensas del mismo ácido, de tal manera que se fracciona en dos porciones, una que se sobrexida y convierte en ácido carbónico, miéntras que la otra se desoxida y trasforma en formeno. La reaccion es la siguiente:

$$4C^2H^2O^4 = C^2H^4 + 3C^2O^4 + 2H^2O^2.$$

Este resultado se obtiene descomponiendo ciertos formiatos por el calor; el ácido fórmico libre no convendria, porque cuando se le calienta aislado ocasiona una accion inversa á la que hemos realizado en presencia de la potasa hácia los 200°, y da agua y óxido de carbono. Para conseguir el fraccionamiento de los elementos tal como lo hemos indicado, se hace preciso intervenga una base capaz de determinar por su presencia la formacion de cierta cantidad de ácido carbónico.

Resumiendo, se toma una sal, el formiato de barita, y se la somete á la accion del calor, y la regularidad de su efecto es entónces más sensible:

$$4(C^2HO^3,BaO) = C^2H^4 + C^2O^4 + 2(C^2O^4,Ba^2O^2).$$

Para descomponer esta sal se introduce en una retorta de gres vidriado cierta cantidad, préviamente desecada, y se la hace comunicar con una série de frascos frios, con el objeto de condensar algunas materias empireumáticas, y por último se la calienta al rojo.

El gas que se desprende está constituido por gran cantidad de formeno y ácido carbónico, y además contiene productos secundarios, tales como hidrógeno y óxido de carbono, que deben ser con-

siderados como productos de la reaccion de una parte del ácido carbónico sobre el formeno, lo que, por otra, es inevitable en las condiciones en que operamos.

Para demostrar la presencia del formeno, es suficiente que se ponga la mezcla gaseosa en contacto de la potasa por algunos instantes; esta le priva del ácido carbónico, despues con el protocloruro de cobre ácido, que lo hace del óxido de carbono; en este estado la combustion del gas no absorbido origina ácido carbónico, lo cual demuestra la presencia de un carburo de hidrógeno. Para aislarle puro, recurriremos á un disolvente, segun lo que dejamos dicho más arriba.

En resúmen, hemos trasformado el ácido carbónico en óxido de carbono, despues este en ácido fórmico, y este, por último, en formeno: hemos, pues, ejecutado con el agua y ácido carbónico igual metamorfosis definitiva que con el sulfuro de carbono é hidrógeno sulfurado. El gas de los pantanos, en efecto, toma aqui realmente su hidrógeno de dos equivalentes de agua, $2H^2O^2$, y su carbono á uno de ácido carbónico, C^2O^4:

$$C^2H^4 = C^2O^4 + 2H^2O^2 - 2O^4.$$

Dichos equivalentes de oxígeno han desaparecido de ambos cuerpos en dos reacciones sucesivas; en la primera se han separado dos del ácido, produciendo óxido de carbono; en la segunda, es decir, descomponiendo el formiato de barita, otros dos han sido sustraidos al óxido de carbono, más cuatro de agua. Lo que complica aparentemente la reaccion, es que la última reduccion se origina mediante otra parte de óxido, puesto que de cuatro equivalentes de ácido fórmico sólo una suministra su carbono al formeno, ó lo que es lo mismo, que sobre cuatro equivalentes de ácido carbónico primitivo, $4C^2O^4$, uno sólo es trasformado en definitiva en carburo de hidrógeno; los otros tres se regeneran al final de las reacciones. De igual modo, de los cuatro equivalentes de agua puestos en juego $4H^2O^2$, dos se encuentran al fin sin descomponer, miéntras el hidrógeno de los otros dos concurre solamente á la produccion del carburo.

Sin embargo, repitiendo las experiencias que acabamos de exponer acerca del ácido carbónico y el agua regenerados, es posible trasformar una nueva cantidad en gas de los pantanos, pudiendo al final é insistiendo, conseguir la completa trasformacion, lo ocual concluye por dar á nuestra síntesis carácter demostrativo.

LECCION UNDÉCIMA.

SÍNTESIS DE LOS ALCOHOLES POR OXIDACION DE LOS CARBUROS DE HIDRÓGENO.

Sumario.—Objeto que nos proponemos.—Por qué no se emplea la oxidacion directa.

Accion del cloro sobre las materias orgánicas por adicion y sustitucion.

Principios de la formacion de los alcoholes por oxidacion indirecta.

Síntesis del alcohol metílico.—Accion del cloro sobre el gas de los pantanos.—Detalles operatorios.—Eter metilclorhídrico.

El formeno obtenido por la reduccion del agua y del ácido carbónico va á servirnos de punto de partida para preparar los alcoholes y sus derivados, y en la formacion del que corresponde á este carburo seguiremos el segundo procedimiento sintético, que hemos designado con el nombre de *Método de oxidacion.*

¿Cuáles son los principios en que se apoya este método? ¿Cómo se ejecuta? Esto es lo que vamos á examinar sucesivamente.

La reaccion que se trata de conseguir es la siguiente:

$$C^2H^4 + O^2 = C^2H^4O^2.$$

Si se adicionan al formeno dos equivalentes de oxígeno, se obtiene el *alcohol metílico.*

Esto no se alcanza directamente; si se trata de unir de este modo con el formeno el oxígeno, la reaccion no tiene lugar hasta temperaturas elevadas y en las condiciones en que se produce una combustion completa que da por resultado agua y ácido carbónico: la combinacion directa no puede emplearse.

La oxidacion efectuada con el auxilio de sustancias que ceden fácilmente su oxígeno, tales como el ácido nítrico y ciertos óxidos metálicos que se acostumbra emplear en Química inorgánica, no proporciona los mejores resultados. Es necesario recurrir á un medio indirecto, ó introducir desde luégo el cloro en el formeno, y despues á reemplazarle por el oxígeno; aquí son necesarios algunos detalles. La accion del cloro sobre las materias orgánicas tiene lugar de dos maneras esencialmente distintas, á saber: por *adicion* ó por *sustitucion*.

1.° *Adicion.* El cloro puede sumarse directamente á un compuesto orgánico; asi es como se añade al etileno:

$$C^4H^4 + Cl^2 = C^4H^4Cl^2.$$

Esta reaccion es muy general y aplicable con especialidad á todos los carburos de la série del etileno, á la mayor parte de los demas y á multitud de materias oxigenadas y azoadas, etc.

El bromo ejerce una accion análoga, y muchas veces se prefiere al cloro, ya en razon á ser líquido lo que hace su dosado más fácil, ya por su menor energia y la gran regularidad de sus reacciones.

2.° *Sustitucion.* Una parte del cloro empleado elimina del compuesto orgánico cierta cantidad de hidrógeno, con el cual se combina para formar ácido clorhídrico, miéntras que la otra reemplaza al hidrógeno sustraido, equivalente por equivalente: esta reaccion se aplica, por ejemplo, al formeno:

$$C^2H^4 + Cl^2 = HCl + C^2H^3Cl.$$

No sólo se puede eliminar de este modo un equivalente de hidrógeno, sino que la accion puede llevarse más adelante y sustraerle dos, tres, sus cuatro equivalentes, y cuantos sean los eliminados, tantos de cloro ocupan su lugar en el compuesto, conforme la ley formulada por Dumas hace treinta años:

$C^2H^4 + Cl^2 = HCl + C^2H^3Cl$ formeno monoclorado.
$C^2H^4 + Cl^4 = 2HCl + C^2H^2Cl^2$ — biclorado.
$C^2H^4 + Cl^6 = 3HCl + C^2HCl^3$ — triclorado.
$C^2H^4 + Cl^8 = 4HCl + C^2Cl^4$ — cuatriclorado.

Esta accion es aplicable, por decirlo así, á todas las materias orgánicas.

Producimos de este modo un compuesto clorado, en el que nos es fácil de seguida reemplazar en él, el cloro por el oxígeno. En efecto, teniendo el cloro afinidades muy pronunciadas que no posee el hidrógeno, podemos eliminarle por medio de un álcali hidratado ó por otra vía convenientemente elegida. Se resume el efecto de estas acciones, diciendo: «eliminar los elementos del ácido clorhídrico y reemplazarlos por los del agua.»

Antes de ir más léjos haremos observar que el método que exponemos es aplicable no sólo á la formacion del alcohol por medio de un carburo de hidrógeno, sino más generalmente á la oxi-

dacion de una materia orgánica cualquiera. Así es que se llega en gran número de casos á realizarla fijando sobre ella cierto número de equivalentes de cloro, ya directamente, ya reemplazando á otro igual de hidrógeno; despues se sustituye este por la misma cantidad de oxígeno pura y simplemente, ó por la adicion simultánea de cierto número de equivalentes de agua.

Este es el conjunto de fenómenos que suministra los datos necesarios para fundar nuestro método de síntesis de los alcoholes por oxidacion de los carburos de hidrógeno, y el cual se reduce á reemplazar en una primera reaccion cierta cantidad de hidrógeno del carburo primitivo por el cloro, en otra equivalente:

$$C^2H^4 - H + Cl = C^2H^3Cl.$$

En una segunda sustraemos los elementos del ácido clorhídrico y los reemplazamos por los del agua, lo cual y de un solo golpe rehace al cuerpo hidrogenado contenido en el carburo primitivo y se le suma el oxígeno:

$$C^2H^3Cl - HCl + H^2O^2 = C^2H^4O^2,$$

obteniéndose así el alcohol metílico y otra infinidad de alcoholes.

La reaccion está definida en principio: vengamos á los procedimientos operatorios tal y como los he desarrollado al efectuar la síntesis del alcohol metílico.

Es necesario desde luégo hacer que reaccione el cloro sobre el gas de los pantanos para obtener el formeno monoclorado, cuerpo idéntico con el éter metilclorhídrico, y aquí nos guiaremos, como hemos procurado hacerlo siempre, por los principios de la Química mineral; pero teniendo en cuenta que se trata de compuestos ménos estables, sabeis bien cómo se pone en juego la afinidad recíproca del cloro y del hidrógeno. Cuando la mezcla de los dos gases se mantiene á la temperatura ordinaria y en una oscuridad perfecta, no se observa accion alguna: para conseguir su combinacion es necesario que intervenga el calor ó la luz. Estudiemos ahora la manera de obrar de estos agentes, no sobre el cloro é hidrógeno libres, sino sobre el primero y el formeno, gas hidrogénado. Segun nuestra fórmula:

$$C^2H^4 + Cl^2 = HCl + C^2H^3Cl.$$

Vemos que para un equivalente de formeno es necesario emplear dos de cloro: los dos gases, pues, deben emplearse en volú-

menes iguales: si la mezcla se tiene en la oscuridad, no hay reaccion, así como sucede entre dicho metaloide y el hidrógeno.

Ensayemos la influencia del calor: si inflamamos dicha mezcla, arde al momento produciéndose ácido clorhídrico y se deposita carbon, y en el caso de ser la descomposicion completa, la podemos representar de este modo:

$$C^2H^4 + Cl^4 = C^4 + 4HCl.$$

Esta reaccion producida por el calor es muy profunda, y por tanto no conduce al resultado que buscamos. Vengamos á otra determinante de la misma, es decir, á la influencia de la luz: expongamos á los rayos solares directos una mezcla de formeno y cloro en volúmenes iguales, y la accion tiene lugar al momento, produciéndose con llama y detonacion, depositando su carbono, fenómenos iguales á los que produce el calor; pero podemos moderarlos y conducirlos con más facilidad. Si ensayamos primero la de la luz difusa, la encontraremos muy débil y sin que produzca apénas efecto sensible: se necesita, pues, que nos valgamos de la solar directa, pero disminuyendo su accion. Se consigue esto exponiendo la mezcla gaseosa á los rayos solares reflejados, no por un espejo, pues entónces sería muy enérgica, sino por un muro blanqueado ó por cualquier otro cuerpo que difunda la luz en vez de reflejarla regularmente. En estas condiciones la reaccion tiene lugar en efecto, y la mezcla se descolora rápidamente, formándose ácido clorhídrico y éter metilclorhídrico, C^2H^3Cl, cuyo último cuerpo es el que tratábamos de conseguir.

Hé aquí muchos frascos en los cuales se ha efectuado la reaccion; los gases, como veis, se han vuelto incoloros, y la presencia en ellos del ácido clorhídrico se pone de manifiesto con facilidad por el nitrato argéntico que produce un precipitado blanco coaguloso. En cuanto al éter metilclorhídrico vamos á ponerle en evidencia: para conseguirlo, agitemos el gas con potasa sólida apénas humedecida, la que absorbe el clorido-hídrico libre que existe en la mezcla, sin actuar inmediatamente sobre el éter: una vez hecho este tratamiento, ya no precipita por el nitrado de plata, pero si le inflamamos arde en contacto del aire con llama verde, característica de los compuestos clorados. Si agitamos ahora los gases producidos por esta última combustion con un soluto de nitrato argéntico, veis producir un depósito abundante de cloruro de dicho metal, prueba evidente de la formacion de ácido clorhídrico á

consecuencia de la combustion, y lo cual demuestra la existencia del cloro en el gas primitivo bajo la forma etérea.

Los dos productos de la reaccion del cloro sobre el formeno, ácido clorhídrico y éter metilclorhídrico, han sido pues caracterizados, y ambos son gaseosos, como puede observarse.

Llamo vuestra atencion sobre el papel que aquí desempeña la luz solar, y nos encontramos en nuestros primeros pasos en el órden de la síntesis orgánica con su influencia, tan manifiesta en las trasformaciones químicas que se producen en el organismo de los séres vivos, nueva prenda de la identidad fundamental de las fuerzas que actúan para producir las metamorfosis químicas, ya se trate de la materia mineral, ya de la orgánica.

Para continuar nuestra síntesis hasta el alcohol metílico, es necesario aislar el éter metilclorhídrico que acabamos de obtener y empeñarle en nuevas reacciones.

He dicho que es necesario aislar el éter metilclorhídrico, porque, en efecto, el gas clorado contenido en estos frascos no es puro, pues la accion no es tan regular como se deduce de nuestra ecuacion. Una parte del formeno permanece sin ser atacada, miéntras que otra experimenta el efecto simultáneo de sustituciones más avanzadas; de aquí resultan diversos cuerpos clorados y hasta el formeno perclorado C^2Cl^4, cuya doble formacion se expresa bastante bien por la siguiente fórmula:

$$4C^2H^4 + 4Cl^2 = C^2Cl^4 + 4HCl + 3C^2H^4.$$

La produccion de estas sustancias ultracloradas se pone en evidencia por la simple inspeccion del frasco en el que se hizo el experimento, una vez que en él se ven algunas gotitas líquidas y oleosas. No es esto todo: estando nuestros gases húmedos, no hemos podido evitar ciertas oxidaciones secundarias debidas á la descomposicion del agua por el cloro, conforme á los principios de la Química mineral, y de aquí la existencia de un poco de ácido carbónico y óxido de carbono. Si insisto sobre estos fenómenos secundarios despues de haber formulado la reaccion general con toda la exactitud teórica, es con el fin de mostraros las cosas tal y como pasan en realidad en todas las reacciones químicas: la naturaleza no reconoce, seguramente, la simplicidad de nuestras fórmulas. En resúmen, el éter metilclorhídrico está mezclado con formeno que no fué atacado, óxido de carbono etc. Es indispensable aislarle puro, sea para comprobar por completo sus caractéres,

sea para hacerle entrar en reacciones ulteriores. Para ello nos valdremos de la propiedad que posee de disolverse con facilidad en el ácido acético cristalizable y desprenderse de esta disolucion cuando se la hace hervir: si se toma el frasco que le contenga puro y colocado sobre mercurio, introducimos por medio de una pipeta encorvada cierta cantidad de dicho ácido, vemos de seguida ascender el metal en la vasija, y que despues de un corto tiempo todo el gas es absorbido.

Hagamos esta experiencia con el obtenido hace poco por medio del formeno, y observaremos tambien una absorcion bien marcada, si bien ménos intensa que la que se produce con el mismo puro y cuyo fenómeno testifica que se ha formado éter metilclorhídrico en cantidad notable. Llevemos á la ebullicion el soluto obtenido, despues de colocarle en aparato idóneo, y veremos que se desprende un gas en abundancia, que es el éter en cuestion. Debe recogérsele sobre el mercurio por ser considerable su solubilidad en el agua. Este gas se liquida hácia — 20.°, es soluble en el ácido acético, posee la composicion, la condensacion y demas propiedades que el obtenido con el alcohol natural. Su coeficiente de solubilidad es el mismo, como se ve por las experiencias directas; por último, demostraremos que sus propiedades químicas y las de sus derivados son exactamente iguales, y por tanto tendremos que admitir que los dos son idénticos.

No nos queda más que trasformar este éter en alcohol metílico, lo cual será objeto de la leccion próxima.

LECCION DUODÉCIMA.

SÍNTESIS DE LOS ALCOHOLES POR OXIDACION DE LOS CARBUROS DE HIDRÓGENO (CONTINUACION).—CONCLUSIONES GENERALES DE LA PRIMERA PARTE.

Sumario.—Trasformacion de los éteres clorhídricos en alcoholes.—Descomposicion del éter metilclorhídrico por un acetato alcalino,—por el sulfato argéntico,—por la potasa.

Identidad del alcohol metílico artificial con el natural.

La síntesis de los alcoholes por oxidacion es aplicable á multitud de carburos de hidrógeno.

Conexion entre la manera de formarse las materias orgánicas en los vegetales, y la de estas mismas en nuestros laboratorios.—Papel del óxido de carbono.

Formacion de las materias orgánicas en la naturaleza por vía puramente mineral.

Vamos á terminar hoy el estudio del método de oxidacion aplicado á la síntesis de los alcoholes; recordemos en breves palabras los principios sobre los cuales descansa.

Se trata de fijar dos equivalentes de oxígeno sobre el formeno:

$$C^2H^4 + O^2 = C^2H^4O^2.$$

Para conseguirlo hemos sustituido un equivalente de cloro á otro de hidrógeno en dicho carburo C^2H^4:

$$C^2H^4 - H + Cl = C^2H^3Cl.$$

El cuerpo obtenido así es el éter metilclorhídrico; añadiéndole dos equivalentes de agua y sustrayendo una de ácido clorhídrico llegaremos al alcohol metílico:

$$C^2H^3Cl + H^2O^2 - HCl = C^2H^4O^2.$$

Esta reaccion se efectúa fundándose en un principio general muy sencillo tomado de la Química inorgánica, y cuya aplicacion con referencia á la orgánica da lugar á diferentes procedimientos.

Dicho principio consiste en producir la eliminacion de los elementos del ácido clorhídrico y reemplazarlos directa ó indirectamente por los del agua, para lo que se sigue una marcha análoga á aquella en virtud de la que en Química mineral se trasforma un cloruro metálico en un óxido anhidro ó hidratado del mismo metal:

$$MCl + H^2O^2 - HCl = MO,HO.$$

Por otra parte, es problema que ya hemos resuelto sumariamente cuando estudiamos la combinacion directa de los hidrácidos con el etileno y otros carburos análogos: más hoy nos es indispensable darle un desarrollo mayor, principalmente bajo el punto de vista de las soluciones efectivas que es susceptible de recibir y de las manipulaciones por medio de las cuales se llega á los resultados que se buscan.

La trasformacion de un éter clorhídrico en alcohol se realiza, ya por la accion directa de un álcali hidratado, ya por la de una oxisal que da orígen á un nuevo éter más fácil de trasformar en alcohol que el clorhídrico.

Empecemos por este último procedimiento, que es de aplicacion más general, el cual comprende dos reacciones sucesivas. Hagamos actuar, por ejemplo, el acetato de sosa seco sobre el éter metilclorhídrico, y obtendremos éter metilacético y cloruro sódico.

$$C^2H^3Cl + NaO,C^4H^3O^3 = C^2H^3O,C^4H^3O^3 + NaCl.$$

La reaccion tiene lugar sosteniendo el contacto por algun tiempo á la temperatura de 150 á 200°. Se emplea dicho éter ya al estado gaseoso, lo cual exige vasos de gran capacidad, ya al estado líquido, lo que reclama vasijas muy resistentes por la gran tension que ejercen sus vapores, que no se liquidan hasta á — 22° bajo la presion ordinaria; puede aún procederse con una solucion concentrada del éter en el ácido acético cristalizable, en presencia de un acetato alcalino. En todo caso, terminada la reaccion se rompe la punta del tubo y se destila en baño de maría y recoge separadamente el éter metilacético que hierve á 56°.

Puede representarse de una manera general é independiente del álcali de la sal que interviene, por la fórmula siguiente:

$$C^2H^3Cl + C^4H^4O^4 - HCl = C^6H^6O^4 = C^2H^3O,C^4H^3O^3.$$

En suma, se reduce á la sustitucion de un hidrácido por un oxácido.

Esto que hemos hecho con el acetato de sosa, puede repetirse con otras sales, y entre ellas, las de plata en particular la producen á temperaturas más bajas, ya con los éteres clorhídricos, ya en los bromhídricos, y sobre todo con los iodhídricos: con uno de estos la reaccion empieza á la ordinaria, como podeis verlo aquí:

Conseguimos así, en general, obtener por medio de un éter clorhídrico la combinacion del alcohol correspondiente con un oxácido, el cual es susceptible de reemplazarse con facilidad por una base. Para poner en libertad el alcohol metílico, por ejemplo, basta hacer que reaccione á 100° hidrato de potasa sobre el éter metilacético,

$$C^2H^3O,C^4H^3O^3 + KO,HO = C^2H^4O^2 + KO,C^4H^3O^3,$$

obteniéndose acetato de potasa y alcohol metílico, que se aisla por destilacion.

Detengámosnos un momento sobre esta trasformacion directa de un éter acético en alcohol, y fijémosnos en las causas que la hacen en general más fácil de efectuar, que la misma con el éter clorhídrico; esta diferencia está corroborada por multitud de experimentos, y me parece ser resultado de otra más general aún: creo, en efecto, que la mayor resistencia que opone el éter clorhídrico á la accion de las bases, debe atribuirse á que la formacion de este por la reaccion de un hidrácido sobre el alcohol, da lugar á desprendimiento de calor más considerable que la de los éteres derivados de un oxácido orgánico, tal como el acético; de aquí resulta que la destruccion del éter clorhídrico debe ser más lenta y difícil que la del acético en igualdad de circunstancias.

Sea como quiera, las reacciones que acabo de exponer son sencillas y generales, y se aplican en principio á toda trasformacion de un compuesto orgánico clorado en el oxigenado correspondiente. Pero no son las únicas susceptibles de ser puestas en juego, porque se puede, para regenerar un alcohol, emplear otro procedimiento más cómodo en ciertos casos, aunque fundándose en las mismas nociones.

En vez de dar orígen á un éter volátil, tal como el metilacético, puede formarse otro fijo y cristalizable y desde luégo más fácil de aislar: para ello es suficiente desalojar el ácido clorhídrico por el sulfúrico, lo cual se consigue en el metilclorhídrico haciendo reaccionar sobre él, sulfato de plata en presencia de dicho ácido en exceso. Se opera á 100°, y con el trascurso del tiempo se forma cloruro argéntico y ácido metilsulfúrico:

$$C^2H^3Cl + AgO,SO^3 + SO^3,HO = C^2H^3O,HO,S^2O^6 + AgCl.$$

Saturando el ácido metilsulfúrico por el carbonato de barita, se obtiene metilsulfato de barita.

$$C^2H^3O,BaO,S^2O^6,$$

sal perfectamente definida y cristalizable y por tanto más fácil de purificar que el éter metilacético. Si se le hace hervir con un álcali, tal como la potasa, sosa, barita etc., se obtendrá el alcohol metílico y sulfato de barita:

$$C^2H^3O,BaO,S^2O^6 + BaO,HO = C^2H^4O^2 + 2(SO^3,BaO).$$

Existe un tercer procedimiento apropiado para regenerar un alcohol de un éter clorhídrico, más directo que los precedentes y que corresponde muy bien, empleando el éter metilclorhidrico; pero no es tan eficaz con los demas éteres clorhídricos, y en razon á esta circunstancia es por lo que nos ocupamos de él en último lugar y por ser ménos general en sus aplicaciones. Está basado en la accion de la potasa, la que aplicada al éter metilclorhídrico, origina cloruro potásico y alcohol metílico:

$$C^2H^3Cl + KO,HO = C^2H^4O^2 + KCl.$$

Aunque este procedimiento sea más limitado, creo deben exponerse los detalles de sus manipulaciones, porque con su auxilio es como he conseguido la síntesis del alcohol metílico, interesantes por esta circunstancia; siendo los cuerpos que intervienen gaseosos, presenta además algunas dificultades que deben ser superadas por artificio especial. Hé aquí cómo se procede:

Se llena desde luégo un recipiente de cuello largo del gas éter metilclorhídrico, operacion que ocurre muchas veces en las esperiencias con los carburos y éteres y que puede ejecutarse de tres maneras diferentes:

1.ª Se llena aquel de mercurio y se hace llegar una corriente del gas despues de haberle invertido sobre el baño hidrargiro-neumático; mas para que sea posible cerrarle de seguida á la lámpara, es preciso haber afilado préviamente su cuello ántes de llenarle del metal, circunstancia que le hace muy frágil. Una vez lleno de gas, se introduce una disolucion concentrada de potasa cáustica y se lava la parte afilada con unas gotas de agua para quitar la potasa que haya podido adherirse, y por último se cierra á la lámpara.

2.ª Esta es más fácil de ejecutar que la primera, y es aplicable especialmente al caso en que el gas que se quiere introducir en el recipiente es abundante y de fácil preparacion. Consiste el procedimiento en llenarle, desalojando el aire que contiene por el gas

empleado despues de haber introducido de antemano los reactivos y de haber afilado el cuello. Para estar seguros de que se ha desalojado todo el aire, se hace preciso hacer llegar á él cantidad grande de gas, 15 ó 20 volúmenes al ménos. La pérdida de este es, pues, considerable y puede arredrarnos en el caso que nos ocupa, por que la obtencion del formeno monoclorado puro es bastante difícil segun hemos visto.

3.ª En fin, el que preferimos en la presente ocasion, consiste en hacer el vacío del matraz despues de haber introducido la potasa y haberle afilado; de seguida se le pone en comunicacion con otro colocado sobre el baño hidrargiro-neumático, que contenga el gas metilclorhídrico, y de esta manera, con tal que el vacío sea lo más perfecto posible, el matraz se llena de gas puro y no nos queda mas que cerrarle á la lámpara.

Cualquiera que sea el procedimiento empleado para introducir el gas en el recipiente, la potasa debe estar en disolucion acuosa y no alcohólica, porque si se emplea alcohol, no sólo sería impracticable la separacion ulterior del ordinario y el metílico, sino que se producirian además reacciones muy diferentes de la que se busca. En efecto, el alcohol metílico no se forma por la reaccion de la potasa disuelta en el alcohol sobre el éter metilclorhídrico, así como tampoco sobre la mayor parte de los éteres clorhídricos, y en vez de alcohol libre, se obtiene en estas circunstancias, ya un carburo, ya un éter misto formado por la combinacion del que se quiere reproducir con el empleado como disolvente.

Estando dispuesta la experiencia con el éter metilclorhídrico, se calientan los recipientes á 100° por quince á veinte horas ó más, y se reglan á la reaccion efectuada al mismo tiempo en tubos pequeños ó matraces destinados á servir de norma. Al cabo de este tiempo la descomposicion del éter ha terminado, porque si se abre uno de ellos sobre el baño, como lo hago ahora, se ve al mercurio elevarse por el cuello, y además aquel, al fin de algunos instantes, completamente lleno, quedando en la parte superior un líquido que contiene alcohol metílico y pequeños cristales de cloruro potásico, más un exceso de agua y de potasa. Para aislar el alcohol se reunen los líquidos de muchos recipientes y se destilan. Hirviendo el alcohol metílico á 66° pasa en los primeros productos, y por destilaciones fraccionadas, convenientemente dirigidas, se obtiene finalmente un líquido muy rico en alcohol metílico. Se le trata por el carbonato de potasa cristalizado, como lo hicimos con el alcohol

ordinario, y se separa de la solucion salina una ligera capa, que veis aquí, de agua y alcohol metílico. Sin embargo, la separacion del agua y de este alcohol por el carbonato potásico se efectúa ménos completamente que en el vínico, por ser el metílico más soluble en el agua cargada de carbonato, cuya condicion se explica si se reflexiona que el segundo, $C^2H^4O^2$, siendo más oxigenado que el primero, $C^4H^6O^2$, se aproxima más al agua por su composicion y propiedades.

El alcohol metílico obtenido por síntesis del gas de los pantanos, y del que teneis aquí una muestra, es idéntico al que da la destilacion de la madera y al que suministra la descomposicion de los éteres metílicos que se encuentran en ciertas exencias naturales, cuya identidad puede comprobarse con el auxilio de diversas pruebas metódicas que hemos dicho ser necesarias, las cuales son:

1.ª Su estudio en sí mismo, sus propiedades físicas, su densidad, su solubilidad en el agua pura ó cargada de carbonato de potasa, su punto de ebullicion, que son iguales cualquiera que sea su orígen.

2.ª La formacion de sus compuestos cristalizables, cuya identidad entre los del alcohol de síntesis y el ordinario se ha comprobado preparando el metilsulfato de barita y el éter metiloxálico, el cual cristaliza con facilidad, y es muy característica su cristalizacion.

3.ª El ciclo de trasformaciones paralelas; con el éter metilclorhídrico hemos preparado el ácido metilsulfúrico, despues el metilsulfato de barita, cuya sal, tratada á una temperatura de 200° próximamente, produce el éter metiloxálico; y por último, hemos llegado al alcohol metílico descomponiéndole por la potasa. Todos estos cuerpos intermediarios entre el éter metilclorhídrico hasta el alcohol metílico, se producen de igual modo y son idénticos, ya se parta del alcohol metílico ordinario, ya del obtenido con el gas de los pantanos.

Tales son los métodos con auxilio de los que se puede realizar la síntesis de los alcoholes por oxidacion de los carburos de hidrógeno; hemos expuesto desde luégo el principio sobre que descansan, y despues entrado en detalles de ejecucion, aplicándolos á ciertos casos elegidos convenientemente; son generales y comprenden infinidad de formaciones semejantes á la síntesis del alcohol en cuestion, y susceptibles de realizarse por iguales vias.

El forméno, es decir, el carburo sobre el cual se han efectuado dichas reacciones, es el tipo de una série de carburos de hidrógeno

tan numerosa é importante como la que comprende la en que el etileno representa el tipo y el término fundamental; luego, de la misma suerte que los métodos de hidratacion de este son aplicables á todos los carburos sus homólogos, de igual modo lo son los procedimientos generales que hemos empleado para conseguir la trasformacion del primero en la série de los suyos.

Sean, por ejemplo, los carburos de la forma $C^{2n}H^{2n+2}$, es decir, los homólogos del formeno, tales como

Formeno..........	C^2H^4
Hidruro de etileno....	C^4H^6
» propileno..	C^6H^8
» butileno...	C^8H^{10}
» amileno...	$C^{10}H^{12}$
» caproileno.	$C^{12}H^{14}$
» enantileno.	$C^{14}H^{16}$
....	

los que nos son conocidos y se producen en gran número de reacciones orgánicas, y cuya mezcla á partir del hidruro de butileno, C^8H^{10}, constituyen en su mayor parte los aceites de exquistos, de nafta, de petróleo, etc., que empiezan á usarse en grande escala en la economía doméstica, y los cuales han sido estudiados en estos últimos años por Polouze y Cahours, Schorlemmer, etc.

Todos los análogos al formeno son susceptibles de iguales reacciones fundamentales, todos pueden someterse al método que acabamos de exponer y ser trasformados en el alcohol correspondiente con igual razon y de la misma manera que el gas de los pantanos. Así el hidruro de caproileno $C^{12}H^{14}$, da un éter clorhídrico:

$$C^{12}H^{14} + Cl - H = C^{12}H^{13}Cl,$$

y despues este se trasforma en alcohol caproílico:

$$C^{12}H^{13}Cl + H^2O^2 - HCl = C^{12}H^{14}O^2.$$

La síntesis de álcohol metílico por medio del formeno y la del ordinario, mediante el etileno, son, pues, dos puntos de partida de toda una série de síntesis semejantes, porque es posible en general, sea por oxidacion, sea por hidratacion, trasformar todo carburo de hidrógeno en el alcohol correspondiente.

Detengámosnos aquí: hemos cumplido la primera parte de nuestro programa; hemos formado las materias orgánicas con las mine-

rales; hemos realizado, segun los métodos generales, la síntesis total de gran número de cuerpos, y lo hemos hecho partiendo de los elementos libres, ó ya del agua y del ácido carbónico, es decir, de los mismos completamente oxidados, y hemos abierto de esta manera la ruta y franqueado las primeras etapas: ahora podemos proseguir con más facilidad, porque la síntesis de los carburos y alcoholes es el orígen de las demas. Por esto es por lo que ántes de ir más léjos creo útil señalar algunas de las consecuencias filosóficas que se deducen de estas primeras formaciones. Voy á detenerme á comparar las fuentes de donde hemos sacado nuestras primeras materias orgánicas artificiales y los métodos seguidos para producirlas, con las fuentes y métodos á los que la naturaleza viviente recurre para llegar á los mismos resultados.

Digo desde luégo, que la naturaleza viva saca dichas sustancias orgánicas de las mismas fuentes de que las hemos tomado para nuestras experiencias de laboratorio. En efecto, nos ha servido el agua y el ácido carbónico, que precisamente son los que suministran á los vegetales y animales el carbono y el hidrógeno que contienen. Desarrollemos estas analogías.

Por el concurso de la luz solar y de las partes verdes vegetales, el ácido carbónico y el agua son descompuestos y sufren una reduccion tal, que se desprende un volúmen de oxígeno igual al que contiene el ácido carbónico; este es un hecho deducido de la experiencia, que se puede traducir diciendo, que por el acto de la respiracion vegetal el agua pasa al estado de hidrógeno y el ácido carbónico al de óxido de carbono, cuyos dos cuerpos reaccionan el uno sobre el otro al estado naciente y engendran todos los cuerpos naturales. Ahora bien; precisamente reduciendo el ácido carbónico y el agua bajo influencias á la verdad muy diferentes á la de la luz, hemos realizado la combinacion del carbono é hidrógeno y la síntesis del gas de los pantanos, origen de multitud de otros compuestos. Segun este modo de ver, el óxido de carbono será en la naturaleza viviente, así como en las formaciones artificiales, la fuente del carbono de las materias orgánicas.

La presencia tan general del ácido fórmico en los vegetales viene en apoyo de esta manera de ver, y tambien podemos fundarnos en algunas experiencias de Bousingault, segun las que el óxido de carbono libre aparece en la respiracion de las plantas, al ménos cuando tiene lugar de una manera imperfecta. Aún se puede ir más allá, á la formacion de las materias orgánicas en los vegeta-

les por el acto de la reaccion del óxido de carbono sobre el hidrógeno naciente, es decir, en virtud de la accion recíproca ejercida entre los elementos carbono, hidrógeno y oxígeno, colocados en presencia á volúmenes iguales,

$$CO + H = CHO,$$

representa un fenómeno comparable, bajo ciertos puntos de vista, al que hemos presenciado en la descomposicion del formiato de barita por el calor, el que en efecto da á la vez estos mismos elementos, carbono, hidrógeno y oxígeno, poniéndolos en presencia á equivalentes iguales:

$$C^2HBaO^4 = CO^2,BaO + CHO.$$

Las reacciones habidas entre este grupo de elementos, CHO, ya señaladas en los vegetales y que encontramos en nuestras experiencias sintéticas, da nacimiento á los carburos de hidrógeno y despues á la série indefinida de los compuestos orgánicos que sabemos derivar.

Esta comparacion entre los procedimientos naturales y los de laboratorio demuestra muy bien cómo afinidades que en el fondo deben ser idénticas, puesto que originan el mismo órden de compuestos, llegan á este resultado ejerciéndose sobre los mismos sistemas de elementos, cualquiera que sea la diversidad aparente de las condiciones en que se manifiesten.

A la verdad, los principios que desde luégo obtenemos en nuestras síntesis artificiales, son muy diferentes de los que se manifiestan en la síntesis vegetal. Los primeros son muy sencillos y poco condensados, miéntras que el organismo de las plantas engendra los compuestos orgánicos en el estado de condensacion más elevado y en el de complexidad mayor posible. Así el almidon, la celulosa, los principios leñosos, son compuestos muy condensados, que parecen el resultado de la acumulacion de gran número de equivalentes de principios sacarinos, combinados los unos con los otros (1); la albumina, la fibrina y sus análogos azoados, son igualmente sustancias complejas y condensadas, comparables con los amidos, formados probablemente por la reunion de cierto número de principios más sencillos. Lo mismo sucede con los cuerpos grasos naturales, pudiéndose aquí precisar más las ideas, porque la síntesis ha

(1) Véanse mis lecciones dadas en la Sociedad química de Paris en 1862, pág. 285 y siguientes.

esclarecido por completo la constitucion de esta clase numerosa de compuestos. Esto prueba que la mayor parte de cuerpos grasos naturales, tales como la estearina, oleina, etc., representan el estado de combinacion más culminante al que puede llegar un derivado de glicerina. En los seres vivos encontramos pocos cuerpos grasos formados en virtud de estas combinaciones intermediarias que el arte nos enseña á obtener desde luégo, ántes de llegar á las saturadas por completo.

Estas son circunstancias notables y características de la síntesis vegetal; pero es fácil demostrar que no implican distincion profunda entre la natural y la artificial; todo ello depende de las condiciones en las cuales nos colocamos al presente para realizarlas.

En efecto, por una sucesion metódica de reacciones sistemáticamente graduadas, es como producimos las materias orgánicas en nuestros laboratorios, ponemos los cuerpos en presencia dos á dos, limitando los fenómenos por ciertas condiciones preparadas de antemano, de manera que queden reducidas al mayor grado de exactitud y simplicidad; de seguida dirigimos nuestros esfuerzos á aislar los cuerpos obtenidos; posteriormente emprendemos con cada uno de ellos una série de experiencias, con el fin de obtener un nuevo principio más condensado, cuya marcha es por otra parte la única que puede esclarecer las leyes de las combinaciones y las causas generales que las producen. En el reino vegetal, al contrario; todos los cuerpos se hallan á la vez en contacto al estado naciente, y los primeros compuestos que resultan de su accion recíproca se encuentran al momento en presencia de otros compuestos igualmente nacientes y con los que de nuevo pueden reaccionar; ninguna condicion extrema de temperatura ó de afinidad especial y enérgica detiene en un término intermediario, relativamente sencillo, el progreso sucesivo de la combinacion; así es cómo los cuerpos naturales tienden inmediatamente hácia el estado de condensacion y complexidad más elevada posible. Esta tendencia de los cuerpos nacientes á reunirse en compuestos de un órden elevado, producidos por el juego de las afinidades naturales, se presenta en nuestra experiencia siempre que no la separamos sistemáticamente: demostraremos en efecto su influencia en los fenómenos de destilacion seca, y en algunos otros que expondremos en la segunda parte de este curso. Sin duda, cuando hayamos analizado mejor las leyes que presiden la síntesis natural, el mecanismo aún desconocido por el cual se forman los jugos vegetales y los principios que los cons-

tituyen, vendrá un dia, á no dudarlo, en que podamos reproducir en los laboratorios, no sólo los productos engendrados en las plantas, sino hasta el conjunto de operaciones químicas que los originan. Dejemos á un lado este propósito para abordar otro que presenta con el precedente relaciones muy íntimas; se trata de saber si las materias orgánicas pueden formarse sobre la superficie del globo, mejor aún, sin la intervencion de los vegetales, é independientemente del concurso de la voluntad humana y sólo por la influencia de los agentes minerales. Problema es este de alta importancia, y vamos á ver que estamos autorizados para responder de una manera afirmativa, si no con una certidumbre absoluta, al ménos con grandes probalidades.

No se trata solamente de invocar la accion recíproca entre el carbono libre y el hidrógeno en igual estado, accion cuya posibilidad hemos comprobado en la síntesis del acetileno y que ha podido desarrollarse en un principio, si es que no se manifiesta aún en el dia en las profundidades del globo; insistir sobre ella sería entrar en la region indeterminada de las hipótesis. Pero sin remontarnos hasta este punto, podemos indicar un mecanismo más verosímil y que funciona todos los dias á nuestra vista, y es el tomado de las reacciones del óxido de carbono.

Veamos cómo este óxido puede existir en la naturaleza: el ácido carbónico abunda sobre la superficie de la tierra, ya libre, ya al estado de carbonato, y puede y debe muchas veces trasformarse en dicho óxido bajo la influencia de sustancias metálicas y de otros cuerpos reductores que se hallan en la costra de la masa terrestre y que están en contacto con el mencionado ácido á la alta temperatura que existe á cierta profundidad: he aquí, pues, una fuente de óxido de carbono; otra se encuentra en todas las combustiones incompletas del carbono ó de las materias carbonosas, tan frecuente en la superficie de esta misma tierra. Pero si existe el óxido de carbono en la atmósfera, lo cual parece incontrovertible, de aquí se deduce otra consecuencia, que por mínima que sea su proporcion debe producir ácido fórmico, para lo cual es suficiente que se encuentre en contacto con solucciones alcalinas, que le absorberán áun á la temperatura ordinaria y cualquiera que sea su dilucion. La experiencia demuestra que la combinacion tiene lugar por débiles que sean las disoluciones y aunque sean carbonatadas; ahora, existe en la naturaleza y en contacto con aquel, gran número de aguas alcalinas; mas diré: la casi universalidad de las

aguas dulces extendidas por la superficie del globo, contienen pequeñas cantidades de álcalis debidas á la descomposicion de las capas feldspáticas por los agentes naturales; luégo, la naturaleza nos presenta por todas partes aguas alcalinas, las que absorberán continuamente óxido de carbono, que, á su vez, debe producirse por causas naturales, segun hemos dicho, y esta absorcion, por lenta que sea, se realizará, en virtud y de un modo semejante é inevitable, como la del ácido carbónico por la potasa.

Por esto es el que, por débil que sea la cantidad de ácido fórmico en las aguas naturales, y aunque se escape, por decirlo así, al análisis, su presencia no deja de ser esencial, y su papel considerable, una vez que ella explica ó satisface á la produccion incesante del óxido de carbono sobre la superficie del globo y á su absorcion igualmente incesante por las aguas dulces y minerales; así, pues, debemos admitir la natural del ácido fórmico, es decir, de una materia orgánica formada únicamente por la reaccion expontánea de las materias minerales y susceptible de engendrar otras orgánicas tambien, bajo la influencia de acciones reductrices naturales. La formacion de las materias orgánicas puede, segun esto, concebirse y realizarse en la naturaleza, áun sin que intervengan los séres vivos y por vías puramente minerales.

SEGUNDA PARTE

CONDENSACION PROGRESIVA DEL CARBONO EN LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS.

LECCION DÉCIMATERCIA.

RESÚMEN DE LOS RESULTADOS YA OBTENIDOS POR EL SOLO JUEGO DE LAS AFINIDADES.

Sumario.—Lista de las séries de compuestos preparados por medio de sus elementos.

Resúmen de los métodos practicados; hidrogenacion, oxidacion, hidratacion.—Papel del tiempo.

Funciones químicas; carburos, alcoholes, éteres, radicalés metálicos aldehidos, ácidos, álcalis, amidos.—Encuéntranse ya en las séries obtenidas.

Clasificacion.—Teoría de los homólogos deducida de las mismas séries.

Órdenes diversos en la complicacion de las sustancias orgánicas.—Problema general de la síntesis.

En la primera parte de este curso hemos emprendido la exposicion de los métodos generales de síntesis aplicada á las materias orgánicas; hemos demostrado cómo con sus elementos, y por procedimientos semejantes á los que se acostumbra emplear para la preparacion de los cuerpos puramente minerales, se puede formar el primer grupo de los compuestos orgánicos, es decir, los carburos, tales como el acetileno, el gas oleificante, el gas de los pantanos; los alcoholes, tal como el ordinario; los ácidos, tal que el fórmico, etc. Réstanos continuar nuestra marcha sintética, y obtener, con las sustancias que ya hemos síntetizado, otras más complicadas, reconstruyendo así, y por grados, el vasto conjunto de compuestos que la naturaleza orgánica elabora á cada instante á nuestra vista, como si quisiera mostrarnos el problema de la síntesis con toda su magnitud, pero sin revelarnos la solucion.

Conseguirlo es lo que nos hemos propuesto, como lo habeis visto, recurriendo á los mismos principios sobre que descansa la química mineral; quiero decir, á las acciones recíprocas ejercidas entre moléculas simples de naturaleza diferente, que es lo que llamamos sus afinidades. Estas, modificadas bajo la influencia de ciertas condiciones físicas, dependientes de la luz, calor y electricidad, dan orígen á todas las combinaciones conocidas en química mineral; sólo á ellas nos hemos atenido para producir todas las de la química orgánica.

Dirijamos una ojeada sobre el terreno ya conquistado por las investigaciones, en el curso del primer semestre, á fin de juzgar mejor lo que nos queda por hacer; esta será la base de las operaciones sobre que va á descansar todo nuestro plan de campaña. Aprovechemos esta revista retrospectiva para manifestar, en presencia de los hechos particulares, las ideas generales de que son expresion.

Voy á escribir sobre el encerado la lista de los compuestos orgánicos que hemos constituido hasta aquí por la combinacion de los elementos, y agrego á las sustancias de que hemos hablado explícitamente alguno de los cuerpos más importantes de entre los que se pueden obtener con los primeros, sin alterar la proporcion del carbono que contienen.

Hé aquí esta lista:

PRIMERA SÉRIE.—*Série metílica ó forménica.*

Formeno ó gas de los pantanos..	C^2H^4
Alcohol metílico..	$C^2H^4O^2$
Éteres, radicales metálicos, compuestos y derivados metílicos diversos.	
Ácido fórmico.	$C^2H^2O^4$

SEGUNDA SÉRIE.—*Série acetílica.*

Acetileno.	C^4H^2
Alcohol acetílico.	$C^4H^4O^2$

TERCERA SÉRIE.—*Série etílica.*

Etileno ó gas oleificante..	C^4H^4
Hidruro de etileno.	C^4H^6
Alcohol etílico ú ordinario.	$C^4H^6O^2$
Éteres, radicales metálicos, derivados etílicos diversos.	
Glicol y sus éteres..	$C^4H^6O^4$

Aldehido.	$C^4H^4O^2$
Ácido acético.	$C^4H^4O^4$
Ácido oxiacético ó glicólico.	$C^4H^4O^6$
Amidos de este ácido, tales como la glicollammina (azúcar de gelatina).	$C^4H^5NO^4$
Ácido oxálico.	$C^4H^2O^8$

Como se ve, estos cuerpos se dividen en tres séries: la del formeno, C^2H^4, la del acetileno, C^4H^2, y la del etileno, C^4H^4; cada uno de estos carburos puede, en efecto, suministrar todos los términos de la série correspondiente.

El primero de estos carburos, el formeno, ha sido obtenido de dos maneras diferentes: por medio del sulfuro de carbono y el ácido sulfhídrico; del ácido carbónico y del agua; aplicando á este carburo uno de los métodos generales de oxidacion, hemos formado el alcohol metílico; por último, el ácido fórmico puede prepararse, ya por medio del alcohol metílico, ya más directamente por el óxido de carbono.

Con este alcohol y ácido es fácil obtener gran número de derivados, tales como los éteres, las sales, los radicales metálicos compuestos, los álcalis, etc. Cualquiera que sea la importancia de estos derivados y la sencillez de los métodos mediante los que se les obtiene, no entra en nuestro plan trazar la historia de su formacion, porque no nos ofrece en el dia el mismo carácter de novedad que la de los carburos y alcoholes obtenidos por síntesis, y los cuales son los generadores de los demas principios; por lo demas, dicha historia se halla consignada en todos los cursos elementales y en todos los tratados de Química.

La segunda série, la del acetileno, es sobre todo notable, á causa de la produccion de su carburo por la combinacion directa de sus elementos; los derivados son aún poco conocidos. Sin embargo, hemos visto cómo sometiendo este carburo á un método general de hidrogenacion, da origen al primer cuerpo de la tercera série, es decir, al gas oleificante ó etileno, el cual se le denominaba ántes *hidrógeno bicarbonado*, por oposicion al gas de los pantanos, que se le llamaba *hidrógeno protocarbonado*; el acetileno, en esta nomenclatura, que ya ha caducado, deberia designársele con el nombre de *hidrógeno cuadricarbonado.*

Obtenido el etileno con nueva fijacion de hidrógeno, nos ha suministrado su hidruro C^4H^6.

Tanto el uno como el otro son apropiados para engendrar el alcohol ordinario, el primero por hidratacion:

$$C^4H^4 + H^2O^2 = C^4H^6O^2;$$

el segundo por oxidacion:

$$C^4H^6 + O^2 = C^4H^6O^2.$$

La importancia del alcohol ordinario es considerable; puede decirse que es el cuerpo que más se ha estudiado en Química orgánica: él nos suministra, por decirlo así, innumerables derivados. Sólo citaré aquí los éteres, los radicales metálicos, los álcalis etílicos, etc. cuerpos cuya existencia menciono, sin insistir sobre los procedimientos bien conocidos en su fabricacion y que han llegado á ser clásicos. Marchando más allá con el auxilio de los métodos para la fijacion del oxígeno sobre los carburos precedentes, se puede obtener un alcohol monoatómico, el glicol, y por consiguiente, todos sus derivados.

Oxidando el alcohol ordinario, resulta una série completa que no puedo pasar en silencio, en razon á la generalidad de las reacciones y consideraciones que á él se refieren, y que se extienden á los demas alcoholes. Tales son la del aldehido ordinario, prototipo de un grupo completo de sustancias; del ácido acético, tan repartido en los séres vivos; del ácido oxiacético ó glicólico, formado mediante el ácido acético, por el mismo método que se trasforma el formeno en alcohol metílico; finalmente, el alcohol ordinario es el generador del ácido oxálico, cuyo papel es tan importante en los vegetales.

Hé aquí, pues, la lista de los compuestos que hemos aprendido á formar por los métodos expuestos en la primera parte, lista que es notable bajo más de un punto de vista, y que merece nos detengamos sobre ella algunos instantes: voy á hacer el recuento de las ideas nuevas que podemos adquirir por el conocimiento de las sustancias que comprende; y obrando así, á probaros que no se trata aquí de algunos problemas particulares y de pura curiosidad, cual las ciencias nos los presentan; léjos de esto, los hechos ya adquiridos nos colocan en la base de las teorías más generales de la Química orgánica; esto es lo que vamos á demostrar, examinándolos bajo tres aspectos diferentes, bajo el punto de vista de los métodos, del de las funciones químicas, y finalmente, del de la clasificacion de las materias orgánicas.

1.° Empecemos por los *métodos*.

Para obtener los cuerpos orgánicos por la vía de la síntesis, hemos recurrido á tres métodos generales.

El primero consiste en hacer accionar desde luégo un elemento, el hidrógeno libre, sobre el carbono libre tambien; despues el hidrógeno naciente sobre el carburo de hidrógeno así formado, tomados de igual manera al estado naciente. Estas son las primeras aplicaciones del *Método general de hidrogenacion*, aplicable á todas las sustancias orgánicas.

El segundo método es el de *oxidacion*, que consiste en hacer reaccionar el oxígeno sobre las sustancias orgánicas; ya la oxidacion es directa; así el aldehido se trasforma en ácido acético por la fijacion inmediata del oxígeno:

$$C^4H^4O^2 + O^2 = C^4H^4O^4.$$

ya sea al contrario, indirecta: en este caso los cuerpos deben ponerse en presencia al estado naciente; esto es lo que hemos hecho para trasformar el gas de los pantanos en alcohol metílico.

$$C^2H^4 + O^2 = C^2H^4O^2.$$

Este segundo método nos da el medio de formar todo un conjunto de nuevas sustancias con el auxilio de los cuerpos obtenidos por el primero.

El tercer método, llamado de *hidratacion*, nos conduce á producir el alcohol ordinario con el etileno; el ácido fórmico con el óxido de carbono, á fijar á la vez sobre una sustancia dada el oxígeno é hidrógeno en equivalentes iguales.

Tales son los tres métodos que hemos empleado: en general permiten, dada una sustancia que contenga corto número de equivalentes de carbono, cambiarla en otra fijada de antemano, y que contenga la misma cantidad de carbono, unido á una proporcion diferente de hidrógeno y de oxígeno. Para esto todo se encuentra referido á un primer carburo que engendra la série completa de compuestos, cuyo carbono se halla en igual grado de condensacion, lo cual nos dice cuánto abrazan estos métodos; mas al mismo tiempo es necesario fijar sus límites. Alguno de ellos no nos permite, obtenido el carburo primitivo, modificarle ó acrecentar el número de equivalentes de carbono en sus derivados. Hé aquí, pues, un nuevo problema, el de la condensacion sucesiva, el cual desarrollaremos en esta segunda parte del curso; pero volvamos al resúmen de los resultados obtenidos en la primera.

Fijacion del hidrógeno, fijacion del oxígeno, fijacion del agua, estas son las reacciones usadas en química mineral, con la diferencia de que estas mismas se aplican en química orgánica á cuerpos mucho más alterables, así que se desarrolla muchas veces con un carácter particular, cuyo estudio es de naturaleza apropiada para acrecentar la extension de nuestros conocimientos. Esto es lo que hemos visto describiendo cierto número de trasformaciones, tales como la combinacion del óxido de carbono con la potasa, la del etileno con los hidrácidos, etc. Estas trasformaciones no tienen lugar instantáneamente, como acontece de ordinario en química mineral, sino que se efectúan con lentitud, poco á poco. El tiempo aquí juega un papel considerable y que no puede ser reemplazado por otra condicion. Al contrario, la elevacion de temperatura, usada en química mineral para activar ó provocar las reacciones, no puede ser invocada en este caso sino con mucha reserva, atendiendo á que su eficacia se halla limitada por la fácil descomposicion de las sustancias orgánicas. Este papel del tiempo en las metamorfosis sintéticas es tanto más notable, cuanto sabeis su importancia en los fenómenos químicos producidos en el seno de los séres vivos: este es un nuevo carácter comun entre la síntesis natural y la artificial.

2.° Paso á un órden de ideas diferentes, el de las *funciones químicas*.

Puede deducirse de los hechos expuestos hasta ahora una série de conocimientos nuevos relativos á las funciones químicas de las materias orgánicas; entre ellas, las unas son semejantes á las de las inorgánicas, otras diferentes y dignas de fijar nuestra atencion. El cuadro siguiente contiene una lista de ellas, ó al ménos de las principales. Los cuerpos que hemos obtenido y los que de ellos pueden derivarse, se dividen en ocho categorías.

FUNCIONES ORGÁNICAS.

1.° Carburos de hidrógeno.
2.° Alcoholes.
3.° Eteres.
4.° Radicales compuestos.
5.° Aldehidos.
6.° Acidos y sales.
7.° Alcalis.
8.° Amidos.

Estas ocho funciones fundamentales que tenemos á la vista, y sobre las que volveremos á insistir, dominan la Química orgánica por completo. Así que encuentro necesario, ántes de ir más adelante, recordar brevemente sus caractéres esenciales; la importancia de los resultados conseguidos por la síntesis se pondrá á la vez más de manifiesto.

1.° Los *carburos de hidrógeno* pueden considerarse en igual grupo que las combinaciones binarias hidrogenadas, que se estudian en Química mineral; sin embargo, se distinguen por ciertas propiedades capitales. En efecto, un gran número de hidruros minerales hacen el papel de ácidos, tales como el clorido-hídrico, el sulfido hídrico, etc., y otro es alcalino, el amoniaco; por el contrario, los carburos de hidrógeno son siempre neutros, es decir, no entran en reaccion directa y pronta, ni en presencia de los ácidos ni de las bases: esta neutralidad les aproxima mucho al fosfuro y al arseniuro de hidrógeno; mas hé aquí una propiedad distintiva de la mayor importancia: los carburos de hidrógeno reaccionan en totalidad, en presencia de la mayor parte de las demas sustancias; así es como ciertos carburos se combinan totalmente con el cloro, bromo y iodo:

$$C^4H^4 + Cl^2 = C^4H^4Cl^2,$$

y con los hidrácidos:

$$C^4H^4 + HCl = C^4H^5Cl.$$

Aunque experimenten cierta modificacion, como sucede en presencia del cloro, bromo, etc., pueden reaccionar, sin ser por eso reducidos á sus elementos; en vez de destruirse por completo, sufren un cambio regular, pierden cierto número de equivalentes de hidrógeno, que son sustituidos por otro igual de cloro:

$$C^2H^4 - H + Cl = C^2H^3Cl.$$

Los hidruros minerales, tales como el fosfuro de hidrógeno, no presentan nada semejante.

La formacion de los alcoholes y éteres mediante aquellos, y la multitud de derivados que se refieren á cada uno de ellos, en virtud de la permanencia más ó ménos completa de los agrupamientos formados por la asociacion del carbono é hidrógeno, es sobre todo característica. Recordemos, finalmente, la multiplicidad de los car-

buros de hidrógeno y las relaciones regulares que existen en su condensacion.

2.° *alcoholes* y 3.° *éteres*.—Los alcoholes constituyen la funcion más importante de la Química orgánica. Estos cuerpos ni son ácidos, ni básicos, y sin embargo, los primeros se combinan con los ácidos y los neutralizan, produciendo *éteres*, que no deben asimilarse á las sales minerales, porque son resultado de la eliminacion de los elementos del agua, y los ácidos que contienen se encuentran allí, digámoslo así, al estado latente. La reaccion que les da orígen exige en general la intervencion del tiempo para completarse, y no puede ser directa sino con el concurso del mismo; sólo entónces, y por la fijacion necesaria de los elementos del agua, es cuando reaparecen las propiedades de los ácidos y de los alcoholes. Así que los éteres no se prestan ni al reemplazo recíproco é inmediato de los ácidos ni alcoholes, ni á las dobles descomposiciones instantáneas, aunque pueden experimentarlas á la larga. Finalmente, los éteres no son susceptibles de la electrolisis, carácter que concluye por alejarlos de las sales.

4.° Los *radicales metálicos compuestos* son cuerpos muy interesantes por la analogía de sus reacciones con las de los metales propiamente dichos; porque son susceptibles, como ellos, de formar óxidos, cloruros, sulfuros y sales verdaderas. No puedo extenderme aquí sobre sus propiedades; me limitaré sólo á decir que su síntesis se efectúa muy fácilmente mediante los alcoholes, ó más exactamente, de los éteres iodhídricos.

5.° Los *aldehidos*, resultantes de la oxidacion parcial de los alcoholes, son intermediarios entre los ácidos y aquellos; oxidados forman los ácidos, y sometidos, por el contrario, á una accion reductriz, reproducen los alcoholes. Esta clase de cuerpos es muy importante, porque comprende la mayor parte de las esencias oxigenadas naturales.

Las funciones que acabamos de mencionar, á excepcion de los radicales, son propias de la Química orgánica; las que siguen, al contrario, son comunes á esta y la química mineral.

6.° Los *ácidos orgánicos* dan sales susceptibles de dobles descomposiciones inmediatas y análogas bajo todos aspectos á las de las sales minerales.

7.° Los *álcalis* son cuerpos comparables al amoniaco por sus reacciones principales; estos son, en cierto modo, los éteres del amoniaco, porque se obtienen por su union con los alcoholes.

8.° En fin, los *amidos*, de los que se habla poco en Química inorgánica, y donde, sin embargo, son muy comunes, se producen en general cuando el amoniaco ó cualquier otro álcali hidrogenado se une á un ácido ó á una materia oxigenada, con pérdida de los elementos del agua. Representan, en su mayor parte, las sales amoniacales, privadas de cierta cantidad de este cuerpo. En Química mineral se los obtiene, por ejemplo, haciendo reaccionar el amoniaco sobre los ácidos anhídros ó sobre ciertos cloruros metálicos.

En los amidos, el amoniaco no manifiesta desde luégo sus propiedades, ni tampoco el oxácido, como sucede cuando están empeñados en una combinacion salina; pero reproducen el amoniaco y los ácidos generadores por la fijacion de los elementos del agua; juegan un gran papel en Química orgánica, porque todas las materias azoadas naturales son álcalis ó amidos.

Estas ocho funciones fundamentales comprenden la casi totalidad de las sustancias orgánicas; así la Química orgánica es más complicada que la mineral, porque su estudio se funda en el de ocho funciones en vez de tres ó cuatro, como sucede en esta.

Estas se comprenden en tres séries que hemos obtenido por síntesis total, mediante los elementos; así resulta á primera vista del cuadro que acabo de exponer, que comprende, en efecto:

Tres carburos de hidrógeno.

Cuatro alcoholes.

Los éteres, álcalis y radicales que de ellos se derivan.

Un aldehido.

Cuatro ácidos y sus sales.

Y finalmente, diversos amidos.

Terminaré demostrándoos cómo las bases sobre que descansa la clasificacion metódica de las sustancias orgánicas puede establecerse, sin salir de las relaciones que existen entre los diferentes cuerpos comprendidos en nuestras tres séries obtenidas por síntesis completa.

Los carburos de hidrógeno son el punto de partida de esta clasificacion. Entre nuestras séries, se encuentran cuatro carburos de hidrógeno, á saber:

El formeno.	C^2H^4.
El acetileno.	C^4H^2.
El etileno.	C^4H^4.
Y el hidruro de etileno. . . .	C^4H^6.

Comparándolos entre sí, vemos que el formeno y el hidruro de etileno, es decir, los más ricos en hidrógeno, son los más análogos; los dos, y esta es una propiedad capital, producen alcoholes por oxidacion.

$$C^2H^4 + O^2 = C^2H^4O^2.$$

$$C^4H^6 + O^2 = C^4H^6O^2.$$

Con el cloro dan lugar á sustituciones inmediatas, pero no á adiciones; ninguno de ellos se combina con los hidrácidos. Estos caractéres les aproximan entre sí y los separan de los demas. La única diferencia que distingue á uno de otro es su fórmula, cuya diferencia corresponde á C^2H^2, y la cual existe, en la proporcion de los elementos de los cuerpos que de ellos se derivan por reacciones semejantes.

Sean desde luégo los alcoholes:

Alcohol metílico...... $C^2H^4O^2$.
— ordinario. .... $C^4H^6O^2$.

Formados por una misma reaccion, representan la misma funcion química y gozan de las mismas propiedades fundamentales. Tenemos, pues, aquí dos nuevos cuerpos, análogos entre sí, que difieren precisamente por C^2H^2.

No es esto todo; cada uno de estos alcoholes engendra su ácido por oxidacion.

Al alcohol metílico responde el ácido fórmico. . $C^2H^2O^4$.
Al etileno el acético.................... $C^4H^4O^4$.

Originados en virtud de la misma ecuacion, gozan de igual funcion, porque los dos son ácidos y monobásicos; sus sales y derivados son semejantes. Hé aquí un tercer ejemplo de cuerpos análogos por sus propiedades, pero que difieren por C^2H^2.

Si generalizamos estas relaciones, podremos concebir la existencia de una série de carburos análogos al formeno é hidruro de etileno y que difieren los unos de los otros por C^2H^2 repetido 1.2.3........ *n* veces; su fórmula general será la siguiente: $C^{2n}H^{2n+2}$.

Cada uno de estos cuerpos engendrará un alcohol representado por la fórmula $C^{2n}H^{2n+2}O^2$, y su série estará constituida por la adicion de C^2H^2 repetida, 1.2.3..... *n* veces, partiendo del ácido fór-

mico. Ahora, todas estas deducciones están conformes con la realidad de los hechos.

Los compuestos orgánicos, pues, pueden reunirse de este modo en un pequeño número de séries fundamentales llamadas *séries homólogas*. Cada una de estas es precedida de un primer compuesto, del cual se derivan todos los demas por la adicion sucesiva de C^2H^2, y los términos comprendidos en una reproducen, no sólo la fórmula, sino la funcion química y las reacciones esenciales del compuesto que forma á la cabeza de ella. Así tendremos los carburos $C^{2n}H^{2n+2}$, comparables al formeno; los alcoholes $C^{2n}H^{2n+2}O^2$ al alcohol metílico; los ácidos $C^{2n}H^{2n}O^4$, al ácido fórmico, etc. En cada série un mismo tipo que se reproduce sin cesar con los mismos caractéres esenciales; concíbese bien cuanto esta nocion simplifica el estudio de la Química orgánica.

Reasumiendo: funciones químicas, séries homólogas, tal es la doble base de la clasificacion de las sustancias orgánicas: acabo de demostraros cómo esa doble base puede establecerse desde el principio por el estudio de las séries engendradas mediante la síntesis de los elementos. Estas verdades capitales se presentan aquí con un carácter de exactitud y sencillez tanto más decisivo, cuanto que se encuentran eliminadas de ciertas complicaciones que se manifiestan á medida que nos elevamos á cuerpos cuyo equivalente es más considerable.

He creido necesario recordaros las nociones generales que nuestra ciencia posee sobre la clasificacion, sobre las funciones y sobre los métodos, no sólo con el fin de mostraros la importancia de los primeros resultados que hemos obtenido, sino tambien y sobre todo, porque vamos ahora á aplicar estas mismas nociones á la produccion de un conjunto de materias orgánicas.

Hasta aquí sólo hemos preparado carburos gaseosos y poco condensados, cuerpos que contienen dos y cuatro equivalentes de carbono; mas la naturaleza nos presenta el problema sintético en proporcion infinitamente más vasta.

Los cuerpos naturales pueden ser colocados en una especie de escala, en la que cada peldaño comprende los cuerpos que contienen número igual de equivalentes de carbono, desde los de dos ó cuatro hasta los de sesenta ó más.

Así en el primero se encuentra el gas de los pantanos, el alcohol metílico, el ácido fórmico, es decir, los cuerpos que tienen dos equivalentes de carbono.

En el segundo estarán los compuestos que contienen cuatro, tal como el acetileno, el etileno, alcohol vínico, ácido acético, ácido oxálico, etc.

El tercero contendrá los que tienen seis, tales como la glicerina, $C^6H^8O^6$, y la esencia de ajo, C^6H^5S.

El cuarto los de ocho, tales como el ácido tártrico, $C^8H^6O^{12}$, el éter acético, $C^8H^8O^4$, la esencia de mostaza, $C^8H^5NS^2$.

El quinto los que contengan 10, como el ácido valeriánico, $C^{10}H^{10}O^4$; y llegaremos de esta manera hasta los cuerpos con 36 equivalentes de carbono, tal que el ácido esteárico, $C^{36}H^{36}O^4$, 62 como el alcohol melísico $C^{62}H^{62}O^2$, y finalmente, hasta 114 y más, como la oleina natural $C^{114}H^{104}O^{12}$, y $C^{114}H^{110}O^{12}$, la estearina tambien natural, etc.

Estos son los términos sucesivos, y por decirlo así, indefinidos, que se observan en la condensacion del carbono empeñado en las combinaciones naturales; esta condensacion es la que se trata de realizar metódicamente con el auxilio de la síntesis. Hasta aquí, por la combinacion directa de los elementos, hemos franqueado los dos primeros pasos de esta escala, hemos obtenido los generadores de todos los cuerpos que contienen dos y cuatro equivalentes de carbono; es necesario ahora tomar estos primeros términos como nuevo punto de partida, y continuar ascendiendo paso á paso hasta que hayamos descubierto las leyes de la síntesis de todos los compuestos orgánicos y realizado su formacion.

LECCION DÉCIMACUARTA.

CONDENSACION PROGRESIVA DEL CARBONO.

Sumario.—Tres problemas fundamentales de la Síntesis.
Condensacion progresiva de los compuestos carbonados.—Trasformacion de un cuerpo en otro homólogo más carbonado.—Cómo se alcanza por medio de vías intermediarias.—Generalidad de esta solucion.
De los compuestos secundarios y unitarios bajo el punto de vista de la Síntesis.—Ejemplos.

El conjunto de las cuestiones relativas á la síntesis de las sustancias orgánicas, puede reasumirse en tres problemas fundamentales.

El primero consiste en formar, por la combinacion de los elementos, las séries más sencillas.

El segundo en trasformar los cuerpos así obtenidos en otros más complicados y que contengan en su equivalente mayor número de los de carbono.

El tercero, finalmente, en sumar ó sustraer hidrógeno, oxígeno ó nitrógeno á una sustancia cualquiera, de tal manera que se obtengan, como derivados de esta sustancia, todos los cuerpos que contengan la misma proporcion equivalente de carbono.

El primero de estos problemas ha sido resuelto á vuestra vista en el presente curso; igualmente en principio el tercero, y hemos desarrollado esta solucion en cierto número de casos particulares, especialmente en lo tocante á la adicion del hidrógeno y oxígeno á los carburos de hidrógeno; no volveremos á insistir sobre ello durante estas lecciones.

Vamos á ocuparnos ahora de desarrollar las soluciones de la segunda cuestion: se trata de los métodos que permiten carburar las materias orgánicas, es decir, cambiar una materia dada en otra en que el carbono esté más condensado. Estos métodos son de grande importancia, porque establecen un enlace generador entre las numerosas séries de los compuestos orgánicos. Citemos algunas aplicaciones.

Por medio del agua y del ácido carbónico obtuvimos el formeno, C^2H^4, el cual contiene dos equivalentes de carbono; con este cuerpo vamos á tratar de preparar:

El etileno, C^4H^4, con cuatro equivalentes de dicho metaloide;

El propileno, C^6H^6, que tiene seis de carbono;

El ácido succínico, $C^8H^6O^8$, con ocho;

El ácido valeriánico, $C^{10}H^{10}O^4$, que contiene 10 equivalentes del mismo, etc. etc.

El problema cuya resolucion nos proponemos, es el de la *condensacion progresiva del carbono* en los compuestos orgánicos. La expresion «condensado» se aplica aquí exclusivamente al carbono; la significacion de esta palabra es directa. En efecto, nosotros queremos decir con ella que un litro del vapor de un cuerpo con cuatro equivalentes de carbono, tal como el etileno, contiene en realidad un peso de este elemento doble del que se encuentra en un litro de formeno; aquel se halla así dos veces más condensado en el primer compuesto que en el segundo. De igual modo, un litro del vapor de un cuerpo con seis equivalentes de carbono, tal que el propileno ó el alcohol propílico, contiene un peso del mismo triple del que se encuentra en un litro de formeno; en este caso se encuentra tres veces más condensado, etc.

Este problema, bajo el punto de vista más general, consiste, decimos nosotros, en tomar un compuesto orgánico cualquiera y trasformarle en otro cuyo carbono esté más condensado. Por ejemplo, por medio del formeno, C^2H^4, obtendremos un cuerpo tal como el ácido acético, $C^4H^4O^4$; en seguida este puede ser trasformado en una multitud de otros en que se encuentre á igual grado de condensacion, tales como

el ácido oxiacético.	$C^4H^4O^6$;
el ácido oxálico.	$C^4H^2O^8$;
el aldehido.	$C^4H^4O^2$;
el alcohol.	$C^4H^6O^2$.

Citemos un ejemplo más, porque es útil insistir sobre estas nociónes generales, á fin de fijar bien el sentido preciso de los términos de que nos valemos. Por medio del etileno, C^4H^4, podemos preparar un cuerpo que contenga ocho equivalentes de carbono, tal como el ácido succínico, $C^8H^6O^8$; despues con este ácido obtendremos:

el ácido málico.	$C^8H^6O^{10}$;
» tártrico.	$C^8H^6O^{12}$.

Todos los cuerpos, en fin, que en su fórmula tienen ocho equivalentes de carbono.

Pero así enunciado el problema es en demasia vago para alcanzar, sin otras explicaciones, una solucion general y que pueda expresarse fácilmente por métodos precisos. Le particularizaremos, y hé aquí la forma más precisa bajo la que puede presentarse. Estando dado un cuerpo orgánico, obtener otro más rico en carbono y homólogo por su composicion, es decir, diferente del primero por cierto número de veces, C^2H^2, y dotado de las mismas funciones químicas. Así, con el formeno, C^2H^4, trataremos de obtener el hidruro de etileno, C^4H^6; con el alcohol metílico, $C^2H^4O^2$, el etílico, $C^4H^6O^2$; con el ácido fórmico, $C^2H^2O^4$, el acético $C^4H^4O^4$; cuerpos todos dotados dos á dos de la misma funcion química y homólogos por su composicion.

Bajo esta nueva forma, el problema es singularmente concreto, y puede resolverse, si no directamente, al ménos por vias intermediarias. Se cambia desde luégo el compuesto que nos proponemos en otro más carburado, el cual generalmente no le es homólogo; pero de seguida este nuevo cuerpo, sometido á su vez á acciones convenientes, será trasformado en otro que lo sea con el primero.

Esta cuestion es más sencilla relativamente á los carburos de hidrógeno que á los demas principios, porque aquellos no tienen sino dos elementos, y son los generadores de todos los otros; por ellos, pues, es por donde empezamos.

Por ejemplo: dado el formeno, C^2H^4, veremos cómo puede trasformarse fácilmente en acetileno, C^4H^2, en el cual el carbono está dos veces más condensado que en aquel. El acetileno, á su vez, sometido á una reaccion de otro órden, nos dará el hidruro de etileno, C^4H^6, es decir, el carburo homólogo con el formeno.

Este mismo, tratado por otros procedimientos, puede trasformarse en propileno, C^6H^6, carburo en el cual el carbono se encuentra tres veces más condensado; despues, con el auxilio del propileno, obtendremos su hidruro, C^6H^8, es decir, el carburo homólogo del formeno.

Esta solucion del problema limitado conduce fácilmente á la completa del general que desde luégo hemos expuesto. En efecto, los carburos son los cuerpos á los que se llega, sometiendo los principios orgánicos á acciones reductoras, y recíprocamente estos por oxidacion ó hidratacion, etc., engendran todos los demas compuestos; pueden, pues, servir de punto de partida para toda clase de metamorfosis: dado un compuesto cualquiera, para trasformarle en otro cualquiera, pero cuyo carbono esté más condensado, se

empieza por reducir el primero al carburo correspondiente, es decir, al en que el carbono existe bajo igual condensacion; despues se trasforma este en otro carburo homólogo más condensado, y cuya condensacion corresponde á la de la sustancia que se desea obtener; llegados á este término, no queda más que pasar del segundo al cuerpo que se desea por los métodos de hidrogenacion, de oxidacion etc., convenientemente aplicados.

Para obtener, por medio del alcohol metílico, $C^2H^4O^2$, el ordinario, $C^4H^6O^2$, se pasa por carburos de los que se derivan los dos; se trasforma, por ejemplo, el primero en formeno, C^2H^4, este en acetileno, C^4H^2, despues en etileno, C^4H^6, ó en hidruro de etileno, C^4H^6, y finalmente, este se convierte en alcohol, $C^4H^6O^2$.

Todo se reduce, segun se ve, á la trasformacion recíproca de los carburos de hidrógeno y á su condensacion progresiva.

Mas ántes de estudiar los métodos que nos permiten realizar esta condensacion sucesiva, nos parece indispensable fijar nuestras ideas sobre el verdadero carácter de las síntesis que vamos á producir y sobre la crítica experimental á que conviene someterlas.

En efecto, reuniendo dos moléculas orgánicas en una sola que contenga la totalidad del carbono, pueden obtenerse, segun los casos, ya síntesis totales, dando nacimiento á un principio *unitario*, ya síntesis ménos completas que originen otro *secundario*. Dejamos señalada esta distincion fundamental al hablar de la constitucion de los cuerpos, pero es conveniente volverla á reproducir con más extension.

En un principio secundario la condensacion del carbono es en cierto modo provisional, y no subsiste en la mayor parte de sus derivados. Así algunos cuerpos tienen la propiedad de desdoblarse, al ménos en ciertas reacciones, reproduciendo los cuerpos generadores y sin pasar por una série de intermediarios; son incapaces de suministrar inmediatamente toda la série de los que contienen la misma proporcion de carbono que ellos. Estos caractéres indican que la condensacion del carbono en la molécula compleja no es más que aparente; en realidad se encuentra en dos formas distintas que reaparecen en diversas condiciones. Tales son los caractéres de los principios secundarios.

Un principio unitario, al contrario, posee las propiedades siguientes:

1.° Puede combinarse con diferentes cuerpos sin desdoblarse;

2.° Produce una série de derivados que no se fraccionan

más facilmente que su generador, y que retienen la totalidad de su carbono;

3.° Es capaz de reproducir todos los cuerpos que contengan igual número de equivalentes de carbono;

4.° Finalmente, por su descomposicion da todos los cuerpos en los que el carbono está ménos condensado, pasando por los grados sucesivos y sin fallar uno de los derivados cuya condensacion no sobrepuje á la de los generadores primitivos del principio unitario. Este es el conjunto de caractéres que definen la constitucion de todo principio obtenido por la reunion de otros principios más simples. Algunos ejemplos caracteristicos precisarán estas nociones generales.

Consideremos desde luégo el ácido acético y el éter metilfórmico, cuerpos representados por la misma fórmula

$$C^4H^4O^4;$$

el uno es unitario y el otro secundario. Su comparacion es tanto más interesante cuanto que los dos pueden formarse mediante los mismos generadores, el ácido fórmico y el alcohol metílico, conforme la ecuacion teórica siguiente:

$$C^2H^2O^4 + C^2H^4O^2 = C^4H^4O^4 + H^2O^2.$$

Segun los métodos empleados para conseguir la combinacion, así se obtiene el éter metilfórmico ó el ácido acético; luego uno y otro poseen una constitucion extremadamente diferente. Por ejemplo, si se hace hervir el primero con la potasa se regeneran el ácido y el alcohol; miéntras que, tratado el segundo de igual manera, forma un acetato. En casi todas las reacciones del primer compuesto el carbono se separa en dos grupos, de los que cada uno contiene dos equivalentes de este; miéntras que los derivados del ácido acético tienen, en su mayor parte, cuatro equivalentes del mismo.

Hé aquí otro ejemplo tomado de una sustancia más complicada. Si examinamos las reacciones del aldehido benzóico, llamado, por otro nombre, esencia de almendras amargas, $C^{14}H^6O^2$, vemos que, en ciertos casos, dos moléculas se reunen en una sola para dar el dibenzital ó benzoina:

$$2C^{14}H^6O^2 = C^{28}H^{12}O^4.$$

En diversas reacciones los 28 equivalentes de carbono reunidos

en esta combinacion permanecen unidos y originan derivados que contienen tambien 28 equivalentes de carbono; pero en otras, al contrario, aquel se divide en dos grupos, obteniéndose entónces el primer cuerpo y sin intermediarios los derivados que no contienen más de 14 equivalentes de carbono, de igual modo que la esencia de almendras amargas. Si, por ejemplo, se fijan sobre la benzoina dos equivalentes de oxígeno, se obtiene el ácido benzílico, $C^{28}H^{12}O^{6}$,

$$C^{28}H^{12}O^{4} + O^{2} = C^{28}H^{12}O^{6};$$

pero si lo hacémos con cuatro de aquel, se vuelve al ácido benzóico, $C^{14}H^{6}O^{4}$,

$$C^{28}H^{12}O^{4} + 4O = 2C^{14}H^{6}O^{4},$$

es decir, á un cuerpo en la formacion del cual la molécula se ha dividido en dos, conteniendo cada una 14 equivalentes de carbono. El principio condensado al cual hemos recurrido, ó sea la benzoina, es un compuesto secundario formado por la simple justaposicion de dos moléculas capaces de regenerarla de un solo golpe y sin intermediario. Los 28 equivalentes de carbono acumulados en la benzoina no están de igual manera combinados que en el ácido representado por la fórmula $C^{28}H^{28}O^{4}$; porque en un cuerpo de este género podemos hacer que disminuya poco á poco la cantidad de carbono, eleminarle por equivalentes sucesivos y obtener derivados que contengan 26, 24, 22, 20 etc., equivalentes de dicho metaloide ántes de llegar á los de 14.

Al contrario sucede en el caso de ser el propileno, $C^{6}H^{6}$, el obtenido del formeno, $C^{2}H^{8}$. Este carburo se combina con el agua para dar alcohol propílico, $C^{6}H^{8}O^{2}$; puede engendrar un aldehido, $C^{6}H^{6}O^{2}$, un ácido propiónico, $C^{6}H^{6}O^{4}$ etc.; cuando se le descompone, en vez de fraccionarse en tres derivados que contengan cada uno dos equivalentes de carbono, los produce desde luégo tales como el ácido acético, $C^{4}H^{4}O^{4}$, con cuatro equivalentes de aquel, y sólo la descomposicion de estos los da con dos.

Resumiendo, es indispensable distinguir dos órdenes de síntesis profundamente distintas, á saber:

1.° La síntesis de los principios unitarios, en los que las moléculas generatrices se hallan en cierto modo soldadas ó fundidas completamente, sin que el carbono de las unas se distinga absolutamente en nada del de las otras;

2.° La de los principios secundarios, en los cuales las moléculas se encuentran, digámoslo así, justapuestas de tal manera, que el carbono se conserva bajo dos formas distintas, susceptibles de manifestarse en la mayor parte de los derivados, ó al ménos en ciertos de entre ellos.

Existe en esto una diferencia capital, y sin tenerla presente, hay exposicion á continuadas confusiones, ya en las ideas, ya en las consecuencias y el carácter de los resultados obtenidos. Las primeras síntesis son las únicas con que es dado ascender por la escala de los homólogos, es decir, resolver el problema de la composicion progresiva de las materias orgánicas en los términos que lo hemos expuesto. Cuál sea la importancia del segundo órden de síntesis, no nos proponemos desarrollarla en el curso de este año, reservado por completo al desarrollo de la de los compuestos unitarios, y la que seguramente debe preceder á la de los otros, puesto que todo compuesto secundario resulta de la asociacion de los unitarios.

LECCION DÉCIMAQUINTA.

LOS COMPUESTOS UNITARIOS Y SECUNDARIOS.

Sumario.—Caractéres generales de los compuestos secundarios.—Sales de alcaloides.—Amidos.—Éteres.—Comparacion entre los éteres y los ácidos isomeros.—Lista de los cuerpos que corresponden á la fórmula $C^{10}H^{10}O^{4}$.—Desdoblamientos.—Reacciones donde se conserva la síntesis secundaria; sustituciones cloradas.

Éteres mixtos y alcoholes isomeros.—Accion de los ácidos enérgicos.—Oxidacion.

Ácidos con seis equivalentes de oxígeno y sus isomeros.—Reduccion.

Vamos á desarrollar en la leccion de hoy la comparacion entre los sistemas unitarios y los secundarios, es decir, entre las síntesis por fusion completa y las por justaposicion.

¿Por qué caractéres podremos distinguir los diversos órdenes de compuestos?

Para saberlo pasaremos revista á los principales grupos de combinaciones secundarias, cuya naturaleza no es dudosa; veremos por qué signos puede ser comprobada su dualidad, y llegaremos á fijar reglas generales de comparacion, es decir, á determinar las pruebas á que debemos someter los cuerpos nuevos ó dudosos para definir su constitucion.

Así es como se procede en las ciencias experimentales; se toma una série de casos particulares, y por una generacion sucesiva, se llega á reglas sencillas aplicables por analogía á los casos nuevos tan exactamente como á los antiguos, por las que se establecieron.

Examinemos una série de compuestos formados por la reunion de dos moléculas carbonadas.

El primer caso en que vamos á fijarnos no ofrece género alguno de duda: es el de una sal formada por la reunion de un ácido y un álcali orgánicos; el oxalato de anilina, por ejemplo. El ácido oxálico, $C^{4}H^{2}O^{8}$, produce con la anilina, $C^{12}H^{7}N$, una sal ácida, $C^{4}H^{2}O^{8},C^{12}H^{7}N$.

Este cuerpo puede representarse por su fórmula empírica

$$C^{16}H^{9}NO^{8};$$

es decir, que contiene 16 equivalentes de carbono, número superior al contenido en la anilina y en el ácido oxálico tomados sepa-

radamente. Pero los 16 equivalentes de carbono de dicha sal no forman un grupo comparable á los 16 del mismo metaloide de un compuesto unitario tal como el caprileno, $C^{16}H^{16}$. En efecto, en la mayor parte de las reacciones el carbono del oxalato de anilina se fracciona en dos partes, que contienen la una á lo más 12, como la anilina, y la otra á lo más cuatro, como el ácido oxálico.

Citemos algunos hechos: el oxalato de anilina, en su carácter de sal, manifiesta inmediatamente las reacciones del ácido y de la base que la forman; por ejemplo, da con el cloruro cálcico un precipitado de oxalato de cal, en el que hay cuatro equivalentes de carbono, miéntras que en el líquido quedan otros 12 bajo la forma de clorhidrato de anilina. La potasa, del mismo modo, se apodera del ácido y precipita la base, bajo la forma oleosa, como lo veis en este momento. La sal se fracciona, pues, en general, en otros dos cuerpos, que son los mismos que han servido para formarla. La union íntima de las moléculas de carbono no está realizada en dicho oxalato, porque la reaccion de una base y la doble descomposicion salina bastan para hacer que reaparezcan los dos grupos generadores. Hé aquí un caso muy sencillo y apropiado para fijar las ideas sobre la cuestion que discutimos.

Veamos otro apénas más difícil de esclarecer: se trata de los amidos. Calentando una sal alcalóidea tal como el oxalato de anilina, esta puede perder agua y trasformarse en un nuevo cuerpo,

$$C^{16}H^{9}NO^{8} - H^{2}O^{2} = C^{16}H^{7}NO^{6},$$

que es el ácido aniloxálico; no precipita ni por el cloruro cálcico ni por la potasa, á la manera que sucedia con la sal de anilina. La union de las dos moléculas carbonadas es, pues, ménos imperfecta que precedentemente. Sin embargo, este cuerpo es incapaz de originar toda la série de sustancias que contienen 16 ó 14 equivalentes de carbono. Si se le hace hervir por algun tiempo con la potasa para desdoblarle, el amido fija agua y se fracciona de seguida en anilina y oxalato. Este caso es comparable con el primero; ninguno de ellos ofrece ejemplo de una síntesis total.

Los éteres presentan fenómenos más delicados, uniones más íntimas, pero cuyo carácter puede determinarse, sin embargo, con el auxilio de las mismas nociones. Tomemos, por ejemplo, el éter oxálico, $C^{12}H^{10}O^{8}$. Este cuerpo está constituido por la union del alcohol y del ácido oxálico, con separacion de los elementos del agua:

$$C^4H^2O^8 + 2C^4H^6O^2 - 2H^2O^2 = C^{12}H^{10}O^8.$$

Contiene 12 equivalentes de carbono, miéntras que el alcohol y el ácido oxálico sólo cada uno cuatro; su insolubilidad en el agua le distingue desde luégo de uno y otro. Con el cloruro de calcio, cual lo veis, no se forma precipitado alguno. Esta ausencia de reaccion no es debida á la insolubilidad del éter en el agua, porque persiste despues de añadir alcohol destinado á hacerle soluble. En este éter el alcohol no se evidencia más fácilmente que el ácido; por tanto, su combinacion es más profunda en un éter que en una sal.

¿Será posible, sin embargo, preparar con el éter oxálico toda la série de cuerpos que contengan 12 equivalentes de carbono, ó bien la reunion de los con 10, 8, 6 del mismo, es decir, un número superior al de los generadores tomados separadamente? No. En general el éter oxálico, cuando se le hace reaccionar sobre otras sustancias, produce sólo ácido oxálico ó alcohol, ó bien sus derivados. Si, por ejemplo, se le trata por la potasa y se le hierve durante algunos instantes, forma oxalato de potasa; á vuestra presencia estais viendo cristalizar esta sal en el tubo de ensayo. Ahora el líquido, ligeramente ácido, es ya precipitable por el cloruro cálcico; el ácido latente ha reaparecido bajo la influencia del álcali; asimismo el alcohol, porque destilando se separa. Aquí, como precedentemente, la union de las moléculas no es bastante íntima para que exista una síntesis completa capaz de resistir á la inflencia de los agentes de hidratacion.

Esta conclusion puede confirmarse de otra manera. Acabamos de mencionar reacciones tomadas de la accion de una base, es decir, de un fenómeno de hidratacion. Se consigue el mismo resultado general por el estudio de los fenómenos de oxidacion. Si, por ejemplo, se hace pasar el vapor del éter oxálico por un tubo de vidrio calentado entre 200 y 300°, y que contenga hidrato de potasa, da por oxidacion dos cuerpos distintos, un oxalato y un acetato. El primero contiene uno de los generadores del éter; el último corresponde al alcohol, cuyo hidrógeno ha sido quemado por el oxígeno del agua del hidrato:

$$C^{12}H^{10}O^8 + 4(KO,HO) = C^4K^2O^8 + 2C^4H^3KO^4 + 4H^2.$$

La oxidacion del éter oxálico por el ácido nítrico, por el ácido crómico etc., conduciria á los mismos resultados; fracciónase siem-

pre este compuesto etéreo en dos órdenes de derivados, de los que cada uno no contendria más que 4 equivalentes de carbono. El sistema general de las reacciones del éter oxálico, es muy diferente del de un cuerpo unitario que contenga 12 equivalentes de carbono, que no se fraccionaria en dos grupos en ninguna de las reacciones precedentes. He dicho sistema general de reacciones, porque podria llegar tal circunstancia singular, en que la fusion de las dos porciones de carbono contenidas bajo formas distintas en dicho éter sería más completa, en cuyo caso se obtendrian derivados unitarios que tuvieran 12 equivalentes de carbono. Mas estos son fenómenos excepcionales que en nada modifican el carácter general de las metamorfosis del éter oxálico, considerado como compuesto secundario; la misma consideracion se aplica á los demas ejemplos que van á exponerse.

Hasta aquí hemos tomado una série de casos en que los cuerpos elegidos pueden ser fraccionados fácilmente en dos moléculas más sencillas, bajo la influencia de acciones más ó ménos enérgicas. Comparemos ahora otros en los cuales la union de estas es completa, es decir, la de los cuerpos unitarios con algunos en que aquella no sea más que aparente y fácil de evidenciar, como los secundarios. Ya hemos señalado un hecho de esta naturaleza.

El alcohol metílico, unido al ácido fórmico con separacion del agua, produce el éter metilfórmico,

$$C^2H^4O^2 + C^2H^2O^4 - H^2O^2 = C^4H^4O^4.$$

Cuando la experiencia se hace en las condiciones ordinarias, por ejemplo, se puede obtener por esta misma combinacion, en otras especiales, el ácido acético, $C^4H^4O^4$. El éter metilfórmico y el ácido acético, aunque con igual fórmula y la misma condensacion, se conducen muy diferentemente en presencia de los reactivos. Miéntras que el ácido acético puede engendrar, por diferentes trasformaciones, todos los cuerpos que contienen cuatro equivalentes de carbono, al contrario, el éter metilfórmico se desdobla en general en iguales condiciones y produce solamente los derivados del alcohol metílico y los del ácido fórmico, es decir, los cuerpos que no contienen más que dos equivalentes de carbono; he señalado estos fenómenos en la Leccion anterior. Siendo de gran importancia, este órden de hechos, vamos á llevar más allá la comparacion entre varios compuestos que tienen la misma fórmula

é igual condensacion, pero dotados de reacciones y desdoblamientos diferentes.

Sea la fórmula $C^{10}H^{10}O^4$, comprensiva á lo ménos de cinco compuestos distintos, á saber:

1.° El ácido valeriánico, $C^{10}H^{10}O^4$, cuerpo ácido, unitario. Cuando se le descompone, puede formar otros que contienen 10 equivalentes de carbono, y por reacciones convenientes es posible reproducir todos los de esta especie y dar asimismo orígen á cuantos contengan ocho equivalentes de carbono, á los que seis, cuatro y dos.

2.° El éter butilfórmico responde á la misma fórmula $C^{10}H^{10}O^4$:

$$C^{10}H^{10}O^4 = C^8H^{10}O^2 + C^2H^2O^4 - H^2O^2;$$

está constituido por la reunion directa del alcohol butílico y del ácido fórmico, con separacion de los elementos del agua. Añadiré además que esta forma de síntesis se aplica al ácido valeriánico tan bien como al éter butilfórmico, sólo que dicho ácido no se origina más que en circunstancias especiales.

Pero si sus fórmulas son las mismas, así como las de los generadores, las reacciones son muy diferentes. El acido valérico, como su nombre lo indica, es ácido, miéntras que el éter butilfórmico es neutro; el primero se combina con la potasa sin desdoblarse, en tanto que el segundo reproduce el alcohol butílico y el ácido fórmico, cuyo alcohol y ácido reaparecen en la generalidad de las reacciones de dicho éter. De aquí se sigue que el citado éter es apto para reproducir la mayor parte de los derivados del alcohol butílico, los cuales contienen ocho equivalentes de carbono, y podrá asimismo, si se le coloca en circunstancias convenientes, dar todos los cuerpos con dichos ocho equivalentes y los que contengan seis, cuatro, dos de carbono; pero es incapaz de engendrar, en condiciones ordinarias, toda la série de los que tienen 10 de carbono. Al contrario, el ácido valérico es capaz de verificarlo con todos los cuerpos de 10 equivalentes de dicho metaloide, así como los de ocho, seis, cuatro y dos: hay, pues, una diferencia fundamental entre este ácido, como compuesto unitario, y el éter butilfórmico, compuesto secundario.

3.° Iguales observaciones para el tercer principio representado por la fórmula, $C^{10}H^{10}O^4$, ó sea el éter metilbutírico formado por la combinacion del alcohol metílico y ácido butírico:

$$C^8H^8O^4 + C^2H^4O^2 - H^2O^2 = C^{10}H^{10}O^4.$$

Este nuevo éter es neutro y reproduce sus generadores por la accion de la potasa, en vez de combinarse íntegramente con ella. En general da á la vez dos órdenes de derivados, de los cuales unos contienen ocho equivalentes de carbono, como el ácido butírico, $C^8H^8O^4$, y otro dos, como el alcohol metílico, $C^2H^4O^2$. Pero no es apto para reproducir toda la série de cuerpos que contengan 10 de dicho metaloide.

4.° El éter etilpropiónico tiene igualmente por fórmula $C^{10}H^{10}O$:

$$C^6H^6O^4 + C^4H^6O^2 - H^2O^2 = C^{10}H^{10}O^4.$$

En la mayoría de casos se desdobla, por igual razon que el éter precedente, en dos clases de derivados; unos correspondientes al ácido propiónico, y que contienen á lo más seis equivalentes de carbono, miéntras que otros corresponden al alcohol y no tienen sino cuatro. Este éter no es apropiado, en general, para reproducir un cuerpo cualquiera con 10 equivalentes de carbono, ni áun ocho; pero puede servir de generador, así como su ácido, de los que contengan seis equivalentes de aquel.

6.° Las mismas consideraciones son aplicables al éter propilacético, formado por la union del alcohol propílico y del ácido acético:

$$C^6H^8O^2 + C^4H^4O^4 - H^2O^2 = C^{10}H^{10}O^4.$$

Hé aquí cinco cuerpos dotados de la misma fórmula, pero bien distintos por sus reacciones; uno sólo, el ácido valeriánico, es unitario y capaz de producir entre sus derivados el conjunto de cuerpos que contengan el carbono en el mismo grado de condensacion que él, es decir, con 10 equivalentes. Los otros son secundarios, y están formados por la union de dos generadores diferentes, estableciéndose entre sus fórmulas una compensacion tal, que los compuestos que resultan de su combinacion responden á una fórmula idéntica; tales principios son los llamados cuerpos *metámeros:* tienen la misma condensacion, su vapor la misma densidad, propiedades físicas casi idénticas etc.; pero se diferencian por su orígen y desdoblamientos.

Sin embargo, aquí es indispensable una distincion nueva: es preciso no creer que un compuesto secundario se fracciona de una manera fija en todas las reacciones, produciendo constantemente dos séries de cuerpos correspondientes á dos generadores primiti-

vos. En ciertos casos, en efecto, puede acontecer que la molécula compleja éntre en reaccion en un sólo grupo y funcione con la totalidad del carbono, dando un derivado único, secundario, con igual título que su generador. Así, por ejemplo, tomemos el ácido etiloxálico, en el que el ácido siendo bibásico, no está combinado más que con un solo equivalente de alcohol:

$$C^4H^2O^8 + C^4H^6O^2 - H^2O^2 = C^8H^6O^8;$$

este nuevo compuesto es ácido, es decir, puede combinarse con las bases, si se conducen con cuidado las reacciones, y produce entónces etiloxalatos, en los cuales la totalidad del carbono permanece reunida en el seno de un mismo compuesto; pero esta reunion es pasajera por igual motivo que en el mismo ácido.

En efecto, si se hace intervenir una base en cantidad excedente y por el tiempo necesario, se reproducirán el alcohol y el ácido oxálico; y así ocurrirá en la mayor parte de las reacciones y se obtendrán en general los derivados del ácido oxálico y los del alcohol, los cuales contendrán á lo más cuatro equivalentes de carbono, léjos de reproducir la série de compuestos con ocho del mismo.

Iguales consideraciones son aplicables al ejemplo siguiente. Fijémosnos en tres cuerpos que tienen por fórmula $C^8H^8O^4$; estos son: el ácido butírico,

$$C^8H^8O^4,$$

el éter acético,

$$C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 - H^2O^2 = C^8H^8O^4,$$

y el éter metilpropiónico,

$$C^2H^4O^2 + C^6H^6O^4 - H^2O^2 = C^8H^8O^4.$$

La accion de la potasa establece entre ellos diferencias decisivas y conformes con lo expuesto al ocuparnos de la série de los cuerpos metámeros; pero los dos últimos, es decir, el éter metilpropiónico y el éter acético, se desdoblan de ordinario proporcionando á la vez dos grupos de derivados correspondientes á sus generadores y muy distintos de los derivados butíricos; sin embargo, hay especiales condiciones en que los tres cuerpos pueden dar derivados análogos y que contengan igualmente ocho equivalentes de carbono. Este caso exige un exámen particular.

Cuando se hace actuar el cloro sobre estos tres compuestos, se obtiene con cada uno de ellos una série de cuerpos derivados, conteniendo todos ocho equivalentes de carbono.

Se obtiene, por ejemplo:

Con el ácido butirico. . . . . $C^8H^8O^4$;
el ácido butírico monoclorado. . . . . $C^8H^7ClO^4$;
» biclorado. . . . . $C^8H^6Cl^2O^4$;
» triclorado. . . . . $C^8H^5Cl^3O^4$, etc.,

segun que la sustitucion del hidrógeno por el cloro es llevada más ó ménos léjos.

Con el éter acético. . . . . $C^8H^8O^4$,
se obtendrá el éter acético monoclorado. . . . . $C^8H^7ClO^4$,
» biclorado. . . . $C^8H^6Cl^2O^4$,
» triclorado. . . . $C^8H^5Cl^3O^4$,

compuestos idénticos á los precedentes por sus fórmulas y condensacion, pero dotados de propiedades muy diferentes.

De igual modo aún, el éter metilpropiónico. $C^8H^8O^4$,
produce el éter metilpropiónico clorado. . . . . . $C^8H^7ClO^4$,
» biclorado.. $C^8H^6Cl^2O^4$,
» triclorado. $C^8H^5Cl^3O^4$.

Tenemos tres séries de derivados que se representan por la misma composicion; mas entre los clorados de cada série y los isomeros de las otras dos, existen diferencias correspondientes á los cuerpos generadores, lo cual se reconoce fácilmente haciendo obrar la potasa sobre los comprendidos en las tres séries.

Sea la série butirica, de igual modo que con el ácido butírico obtenemos butirato de potasa $C^8H^7KO^4$, con sus derivados obtendremos

el butirato de potasa monoclorado. . . . . $C^8H^6ClKO^4$,
biclorado.. . . . . $C^8H^5Cl^2KO^4$,
triclorado.. . . . . $C^8H^4Cl^3KO^4$.

Si tratamos ahora por dicho álcali los éteres acético-clorados, obtendremos en general alcohol y un acetato de potasa clorado; así, con el éter acético monoclorado resultará acetato de potasa monoclorado y alcohol,

$$C^8H^7ClO^4 + KO, HO = C^4H^2ClKO^4 + C^4H^6O^2;$$

con el éter acético biclorado,

$$C^8H^6Cl^2O^4 + KO,HO = C^4HCl^2KO^4 + C^4H^6O^2,$$

y así continuando.

Este caso es de los más sencillos entre todos los que pueden presentarse en el estudio de los éteres clorados, cual lo dejaron establecido los trabajos de los Sres. Leblanc y Malaguti, pues hemos supuesto que la sustitucion del hidrógeno por el cloro habia sido llevada sólo sobre la molécula acética, miéntras que puede tener lugar igualmente sobre la alcohólica, ó bien áun sobre las dos á la vez. De aquí tres órdenes de compuestos metámeros susceptibles de dar con la potasa cuerpos diferentes; pero en estos últimos derivados el carbono se fraccionará en general en dos grupos, de los que cada uno contendrá cuatro equivalentes ó más. Esta observacion basta, sin entrar en el detalle complicado de las reacciones.

Los éteres metilpropiónicos clorados dan lugar á reacciones del mismo órden:

$$C^8H^7ClO^4 + KO,HO = C^6H^4ClKO^4 + C^2H^4O^2,$$
$$C^8H^6Cl^2O^4 + KO,HO = C^6H^3Cl^2KO^4 + C^2H^4O^2, \text{ etc.}$$

Estos hechos demuestran que las mismas relaciones existen entre los derivados clorados que entre los hidrogenados, á los cuales corresponden; los medios generales de descomposicion de estos cuerpos son los mismos que los de los generadores. Una sola palabra será suficiente para distinguir las tres familias de derivados: con el ácido butírico se puede obtener alcohol butílico, $C^8H^{10}O^2$, el butileno, C^8H^8, el ácido succínico, $C^8H^6O^8$, miéntras que ninguno de estos cuerpos puede formarse directamente con los dos éteres isómeros.

Avancemos aún más en el estudio de estos fenómenos, á fin de manifestar su sutileza y señalar todas las dificultades que pueden encontrarse en la discusion de las experiencias sintéticas. Se trata de los éteres mixtos análogos á los éteres compuestos, pero resultantes de la union de dos alcoholes, con eliminacion de los elementos del agua.

Así, el alcohol ordinario, combinado con el metílico, produce éter metiletílico:

$$C^4H^6O^2 + C^2H^4O^2 - H^2O^2 = C^6H^8O^2;$$

el alcohol ordinario, unido á una segunda molécula, produce el éter ordinario:

$$C^4H^6O^2 + C^4H^6O^2 - H^2O^2 = C^8H^{10}O^2;$$

el alcohol vínico, combinado con el alcohol propílico, da éter etilpropílico:

$$C^4H^6O^2 + C^6H^8O^2 - H^2O^2 = C^{10}H^{12}O^2,$$

y así de multitud de otros.

Fijémosnos particularmente en una série de cuerpos que responden á la fórmula

$$C^{10}H^{12}O^2$$

entre los que existen secundarios y unitarios; tales son:

1.° El éter etilpropílico, compuesto secundario,

$$C^4H^6O^2 + C^6H^8O^2 - H^2O^2 = C^{10}H^{12}O^2;$$

2.° El éter metilbutílico, secundario tambien,

$$C^4H^4O^2 + C^8H^{10}O^2 - H^2O^2 = C^{10}H^{12}O^2;$$

3.° El alcohol amílico,

$$C^{10}H^{12}O^2,$$

compuesto unitario.

Miéntras que el alcohol amílico está constituido por una molécula unitaria que contiene 10 equivalentes de carbono, el primer éter está formado por la union de dos moléculas, que contiene la una cuatro y la otra seis del mismo elemento; finalmente, el segundo éter lo está por otras dos que contienen dos y ocho equivalentes de carbono. En el primer cuerpo se encuentra, por decirlo así, en un solo grupo, en tanto que en los otros pertenece á dos diferentes.

Además, los álcalis no tienen sobre estos éteres accion hidratante comparable con la que los hemos visto ejercer precedentemente sobre los éteres compuestos; los éteres mixtos, en efecto, no contienen sustancia alguna capaz, al regenerarse, de hacer el papel de ácido. ¿Cómo distinguir cuerpos unitarios tal que el alcohol amílico, de estos otros cuerpos secundarios, como el éter etilpropílico y el éter metilbutílico?

El caso es árduo; no obstante, dos métodos nos permiten lle-

gar á este fin: uno fundado en la hidratacion, y el otro en la oxidacion.

El primero consiste en hacer reaccionar sobre las sustancias que se quiere desdoblar ciertos ácidos muy enérgicos y capaces de suministrar dos sistemas de derivados, de los que uno se relacione con uno de los alcoholes y el segundo con el otro.

Si, por ejemplo, se hace actuar el ácido sulfúrico concentrado sobre el éter etilpropílico, $C^{10}H^{12}O^2$, se obtienen á la vez dos nuevos ácidos, á saber: el ácido etilsulfúrico, C^4H^5O,HO,S^2O^6, correspondiente al alcohol ordinario, y el ácido propilsulfúrico

$$C^6H^7O,HO,S^2O^6,$$

que corresponde al alcohol propílico:

$$C^{10}H^{10}O^{20} + 2(S^2O^6,H^2O^2) = C^4H^5O,HO,S^2O^6 + C^6H^7O^2,HO,S^2O^6 + H^2O^2.$$

Con el alcohol amílico, al contrario, se obtendrá un solo compuesto, el alcohol amilsulfúrico:

$$C^{10}H^{11}O,HO,S^2O^6.$$

De igual modo el éter ordinario, $C^8H^{10}O^2$, se portará de una manera diferente que su isómero el alcohol butílico; miéntras que este da un compuesto único que contiene ocho equivalentes de carbono,

$$C^8H^9O,HO,S^2O^6,$$

aquel origina el ácido etilsulfúrico, que no contiene más que cuatro:

$$C^8H^{10}O^2 + 2(S^2O^6,H^2O^2) = 2(C^4H^5O,HO,S^2O^6) + H^2O^2.$$

Hé aquí el modo de conseguirlo: se mezcla el éter con ácido sulfúrico, é inmediatamente tiene lugar una reaccion muy viva, con ebullicion del líquido. El que resulta despues de la experiencia, es soluble en el agua, al contrario de lo que ántes sucedia. He creido debia exponer este experimento con el fin de manifestar con qué facilidad se efectúa el desdoblamiento de los éteres mixtos en las condiciones definidas más arriba.

El segundo método destinado á fraccionar los éteres mixtos es más general: consiste en hacer que experimenten estos cuerpos

una oxidacion enérgica, á consecuencia de la que su carbono se fracciona en cierto modo en dos agrupaciones correspondientes á sus dos generadores.

Tomemos los mismos ejemplos que ántes.

El alcohol amílico, tratado por el ácido nítrico, da ácido valeriánico, $C^{10}H^{10}O^{4}$; el éter amílico da el mismo ácido y otros varios compuestos con 10 equivalentes de carbono.

Un éter mixto, al contrario, produce dos órdenes de compuestos, derivados de los dos alcoholes generadores; así, el éter etilpropílico, $C^{10}H^{12}O^{2}$, isómero del alcohol amílico, tratado por el ácido nítrico, dará ácido acético $C^{4}H^{4}O^{4}$, ácido propiónico $C^{6}H^{6}O^{4}$, y diversos derivados que contienen seis y cuatro equivalentes de carbono; pero en general no suministrará cuerpos con 10 equivalentes de dicho metaloide, ni áun con ocho. La molécula de este éter se encuentra, pues, desdoblada por la oxidacion.

De igual modo el alcohol butílico, $C^{8}H^{10}O^{2}$, produce ácido butírico, $C^{8}H^{8}O^{4}$, y ácido succínico, $C^{8}H^{6}O^{8}$, etc., miéntras que el éter ordinario, á pesar de la energía con que es atacado, no da otros derivados que los del alcohol vínico.

Es, pues, fácil distinguir, por la accion del ácido nítrico, los compuestos etéreos, cuya constitucion es secundaria, y los alcoholes isómeros que la tienen unitaria.

En lugar de valernos de dicho ácido, es muchas veces ventajoso usar una sustancia de propiedades ménos evidentes, *á priori*, pero mucho más francas, en cuanto á los resultados; quiero hablar del hidrato de potasa. Los Sres. Dumas y Stas han demostrado, en efecto, que este cuerpo, en razon del oxígeno del agua que contiene, puede hacer el papel de oxidante enérgico en presencia de los alcoholes. Si se hace pasar una corriente de vapor de alcohol por un tubo calentado hácia 200 ó 250°, y que contenga hidrato de potasa puro, ó mejor mezclado con la cal (cal potasada) para hacerla ménos fusible, el alcohol se oxida en virtud de una reaccion muy sencilla:

$$C^{4}H^{6}O^{2} + KO,HO = C^{4}H^{3}KO^{4} + H^{4}.$$

El acetato de potasa queda en el tubo, y el hidrógeno se desprende.

Hagamos experimentar igual accion á un éter mixto: una reaccion análoga tendrá lugar, mas se formarán dos sales diferentes por la oxidacion de los alcoholes primitivamente combinados. Con

el éter etilpropílico se obtendrá una mezcla de acetato y propionato de potasa:

$$C^{10}H^{12}O^{2} + 2(KO,HO) = C^{4}H^{3}KO^{4} + C^{6}H^{5}KO^{4} + H^{6}.$$

Con el éter ordinario los fenómenos son más sencillos aún, porque se obtienen dos derivados idénticos que contienen cuatro equivalentes de carbono, es decir, dos veces ménos condensados que el éter y los mismos que nos dará el alcohol vínico:

$$C^{8}H^{10}O^{2} + (KO,HO) = C^{4}H^{3}KO^{4} + C^{4}H^{3}KO^{4} + H^{6} = 2(C^{4}H^{3}KO^{4}) + H^{6}.$$

Al contrario, si el cuerpo oxidado de esta manera es unitario, como el alcohol amílico, por ejemplo, se obtendrá una sola sal, en la que el carbono conserva la misma condensacion que en el alcohol.

$$C^{10}H^{12}O^{2} + KO,HO = C^{10}H^{9}KO^{4} + H^{4}.$$

Así, pues, la diferencia entre los alcoholes y los éteres mixtos se halla claramente establecida, ya por hidratacion, ya por oxidacion, y vemos con facilidad cómo en la síntesis de los principios secundarios no se puede producir en general por medio de un cuerpo complexo toda la série de los compuestos en que el carbono se encuentra en igual grado de condensacion que en el unitario, representado por la misma fórmula.

Entre los éteres mixtos y los alcoholes de la misma fórmula, existen por otra parte diferencias que les distinguen á la primera ojeada. Bajo el punto de vista de sus propiedades físicas, se puede observar que un éter mixto hierve próximamente á 70° ménos que el alcohol isomérico. Las funciones químicas difieren igualmente; así, los alcoholes se combinan lentamente por vía directa con los ácidos, siquiera sean débiles como los orgánicos, miéntras que los éteres mixtos, puestos en contacto con los mismos ácidos, no se combinan directamente ni en frio ni á 100°; no se unen en estas condiciones mas que con ciertos ácidos muy enérgicos y capaces de fraccionarlos.

Sin embargo, entre los compuestos unitarios y los secundarios isoméricos, las diferencias no son siempre tan aparentes como las que acabamos de exponer. En el nuevo órden de sustancias que hemos señalado se hallan cuerpos tan análogos que se les ha con-

fundido durante algun tiempo unos con otros, aunque tienen una constitucion diferente.

Tal es el caso de los ácidos oxivaléricos, metiloxibutírico y etil-láctico, representados los tres por la fórmula

$$C^{10}H^{10}O^{6}.$$

El primero $C^{10}H^{10}O^{6}$, proviene de la oxidacion del ácido valeriánico, $C^{10}H^{10}O^{4}$; es monobásico, engendra oxivaleratos bien definidos, éteres, ácidos, etc., siempre sin desdoblarse.

El segundo es producido por la reaccion del ácido oxibutírico naciente sobre el alcohol metílico, en condiciones especiales

$$C^{2}H^{4}O^{2}+C^{8}H^{8}O^{6}-H^{2}O^{2}=C^{10}H^{10}O^{6}.$$

Es tambien un ácido muy soluble en agua, capaz igualmente de formar sales monobásicas, éteres, amidos, todos los cuerpos isómeros con los derivados oxivaléricos.

Por último, el ácido etil-láctico ó el etiloxipropiónico, es formado de una manera análoga al precedente por la reaccion del ácido lácticooxipropiónico sobre el alcohol ordinario:

$$C^{4}H^{6}O^{2}+C^{6}H^{6}O^{6}-H^{2}O^{2}=C^{10}H^{10}O^{6}.$$

Este nuevo ácido tiene la misma fórmula que el oxivalérico; la accion de los ácidos, ya á la temperatura ordinaria, ya á la de 100°, no deja apreciar diferencia alguna entre ambos; sus sales son de tal modo análogas, todas sus propiedades se confunden de tal manera, que por algun tiempo los dos cuerpos han estado confundidos. Sin embargo, no son idénticos; mas para distinguirlos es indispensable recurrir á un método especial, el de reduccion, una vez que el de hidratacion es de todo punto insuficiente.

El cuerpo reductor que se pone en juego de elegir los ácidos, es el iodhídrico, cuyo hidrógeno parece ejercer en este caso una accion semejante á la del hidrógeno naciente, conduciéndonos á derivados muy diferentes.

Con el ácido oxivalérico

$$C^{10}H^{10}O^{6}+2HI=C^{10}H^{10}O^{4}+2HO+2I,$$

no se obtiene más que ácido valeriánico.

Con el ácido metiloxibutírico,

$$C^{10}H^{10}O^{6} + 3HI = C^{8}H^{8}O^{4} + C^{2}H^{3}I + 2HO + 2I,$$

se obtiene ácido butírico y éter metil-iodhídrico.

En fin, con el ácido etil-láctico,

$$C^{10}H^{10}O^{6} + 3HI = C^{6}H^{6}O^{4} + C^{4}H^{5}I + 2HO + 2I,$$

se tendrá ácido propiónico y éter etil-iodhídrico. Estos tres ácidos tienen una constitucion completamente diferente.

LECCION DÉCIMASEXTA.

LOS COMPUESTOS UNITARIOS Y LOS SECUNDARIOS.

(Conclusion.)

Sumario.—Los álcalis isómeros.—Distincion por el ácido nitroso. Sobre los desiguales grados de semejanza entre los compuestos unitarios y los secundarios.—Tres métodos para distinguirlos; hidratacion, reduccion, oxidacion.—Lo que es necesario practicar para establecer la constitucion de los cuerpos.

Algunas circunstancias en que se originan los cuerpos unitarios.

Influencia de la temperatura á que se ha formado un cuerpo sobre su constitucion.—Hipótesis sobre las cantidades desiguales de calor desprendidas en el acto de la combinacion.—Relaciones entre el punto de ebullicion de los cuerpos unitarios y secundarios, entre sus densidades, entre el calor de su combustion.

Terminaremos hoy la exposicion de los hechos relativos á la comparacion de los compuestos simples ó unitarios y de los complejos ó secundarios. Mas antes de reasumir los hechos presentados hasta aquí, creo debo citar todavía un ejemplo muy notable de cuerpos que teniendo la misma fórmula, difieren, sin embargo, por su constitucion.

Este ejemplo está tomado de los álcalis orgánicos y atañe á una relacion de gran generalidad. Consideremos la propilamina, C^6H^9N, álcali resultante de la combinacion del amoniaco con el alcohol propílico;

$$C^6H^9N = NH^3 + C^6H^8O^2 = H^2O^2.$$

Este álcali tiene la misma fórmula que la metil-etilamina

$$C^6H^9N = NH^3 + C^2H^4O^2 + C^4H^6O^2 - 2H^2O^2;$$

pero el último es de una constitucion muy diferente de la del primero, porque se deriva de dos alcoholes, el metílico y etílico, sucesivamente unidos al amoniaco.

Iguales reflexiones son aplicables á un tercer cuerpo metámero con los precedentes, la trimetilamina que resulta de la union de un equivalente de amoniaco con tres sucesivos de alcohol metílico:

$$NH^3 + 3C^2H^4O^2 - 3H^2O^2 = C^6H^9N.$$

La semejanza entre estos tres álcalis es muy grande y se hace extensiva hasta á sus propiedades físicas.

Son, en efecto, los tres líquidos, dotados de un olor parecido, muy solubles en agua y en el alcohol; casi de la misma densidad al estado líquido; hierven á temperaturas próximas á 60°, etc. Sus sales tienen fórmulas y propiedades parecidas; sus tres clorhidratos, por ejemplo, pueden formularse del siguiente modo:

$$C^6H^9N, HCl^5,$$

los tres con igual forma cristalina, son delicuescentes, solubles en alcohol absoluto, etc., idénticas analogías para los tres sulfatos

$$C^6H^9N, HO, SO^3.$$

En una palabra, la semejanza de estos álcalis es tal, que se han confundido más de una vez. Se halló, por ejemplo, en la orina y la salmuera de los arenques un álcali orgánico que correspondia á la fórmula precedente, y fué designado con el nombre de propilamina y más tarde se reconoció no era tal, sino más bien la trimetilamina. La misma confusion en otra circunstancia en que se obtuvo por la destilacion de una planta de olor desagradable el *Chenopodium vulvaria* L., álcali designado desde luégo con el nombre de propilamina, siendo asimismo trimetilamina.

La semejanza entre los tres es extremada, y sin embargo, tienen una constitucion muy diferente. La propilamina es la única que puede dar orígen á toda la série de compuestos que contienen seis equivalentes de carbono, es decir; al conjunto de los derivados propílicos. La etilmetilamina origina dos órdenes de derivados, unos que contienen cuatro equivalentes de dicho metalóide, estos son los compuestos etílicos; otros que sólo tienen dos, y son los metílicos. Finalmente, la trimetilamina sólo da nacimiento en general á compuestos metílicos que contienen dos equivalentes de aquel elemento. Pero estos derivados tan diversos que suministran los tres álcalis, no pueden obtenerse sino con el auxilio de ciertas reacciones que no tienen lugar siempre. No es suficiente hacerles hervir con la potasa como podia efectuarse con un éter compuesto; no daria resultado en este caso. Los oxácidos concentrados se combinan con estas bases para formar sales perfectamente definidas, pero no presentan diferencia alguna notable, porque no son descompuestas en general en los mismos álcalis.

Los agentes de reduccion son igualmente ineficaces. Los de

oxidacion son los únicos que conducen á un resultado decisivo. Si se hace reaccionar sobre cualquiera de los álcalis precedentes, el ácido nítrico concentrado y con bastantes productos nitrosos, este ácido arde y destruye la molécula compleja. La oxidacion se dirige principalmente sobre el amoniaco, en tanto que la molécula alcohólica es casi respetada, y se obtienen entónces derivados del alcohol único, ó de los alcoholes múltiplos que constituian el álcali por su combinacion con el amoniaco: estos son en general los éteres nitrosos de dichos alcoholes. Así en estas condiciones la propilamina da origen al éter propilnitroso:

$$C^6H^9N + 2(NO^3,HO) = C^6H^7O,NO^3 + N^2 + 2H^2O^2.$$

La metiletilamina lo verifica con éter nitroso ordinario y metilnitroso:

$$C^6H^9N + 3(NO^3,HO) = C^4H^5O,NO^3 + C^2H^3O,NO^3 + N^2 + 2H^2O^2.$$

Finalmente, la trimetilamina origina solamente éter metilnitroso,

$$C^6H^9N + 4(NO^5,HO) = 3C^2H^3O,NO^3 + N^2 + 2H^2O^2.$$

De esta manera pueden distinguirse los tres álcalis por sus derivados. En resúmen, todos los ejemplos que hemos citado conducen á esta conclusion, que para evidenciar la simplicidad y la complexidad de los grupos orgánicos es necesario destruirlos.

Quédanos ahora referir estos resultados unos á otros, á fin de deducir ciertas reglas generales aplicables á las síntesis que queremos realizar, determinadas reglas que nos permitan reconocer si las condensaciones de las moléculas conseguidas corresponden á una fusion completa del carbono de los generadores, ó bien á una simple justaposicion.

Llegaremos á este fin apoyándonos en dos órdenes de nociones, unas relativas al grado de semejanza que puede existir entre los cuerpos unitarios y los secundarios de igual fórmula; otras que se refieren á los métodos que conviene seguir para descubrir la constitucion de estos cuerpos.

El grado de semejanza entre los cuerpos unitarios y los secundarios no puede ser plenamente apreciado más que por el estudio comparativo de los que presentan la misma fórmula, es decir, de los isómeros. El éxito es decisivo cuando se trata de los que tienen los mismo generadores, como se ha dicho del ácido acético, com-

parado con el éter metilfórmico; del ácido valérico con el éter butilfórmico, etc.

Vemos que dicha semejanza presenta dos grados muy variables. Dos cuerpos isómeros, uno secundario, unitario el otro, pueden tener funciones químicas diferentes, ó bien semejantes; si difieren, sucede lo mismo con sus propiedades físicas: la diferencia entre la constitucion de ambos es entónces evidente y sus desdoblamientos la manifiestan con facilidad. Tal es el caso de los éteres compuestos comparados á los ácidos de la misma fórmula; tales son aún los éteres mixtos comparados con los alcoholes.

Pero hemos visto otros ejemplos en los cuales las funciones químicas de los cuerpos secundarios y las de los unitarios son las mismas; sus propiedades físicas pueden ser igualmente parecidas; sus fraccionamientos son entónces difíciles de alcanzar. Tal es el caso de los ácidos con seis equivalentes de oxígeno, que hemos citado anteriormente, y en los que no es posible distinguirlos sin el concurso de los agentes de reduccion; tales son los álcalis de que hemos hablado al principio de esta conferencia, sustancias que la oxidacion solo puede desdoblar. Ved por qué insisto sobre este punto; no basta que dos cuerpos tengan la misma fórmula y funcion química para que sean idénticos; las más veces no es suficiente que tengan sensiblemente las mismas propiedades físicas, como lo prueba la comparacion de los álcalis metámeros que acabo de citar; es necesario en todos los casos someter aquellos de que se sospeche su constitucion, á la prueba de los métodos comparativos, que hemos aplicado á diversos cuerpos particulares y de que voy á ensayar un resúmen á todos los casos en general.

Estos métodos son tres, la hidratacion, la reduccion y la oxidacion.

La primera consiste en fijar cierto número de equivalentes de agua sobre los cuerpos que se examinan, lo cual puede conseguirse directa ó indirectamente.

La hidratacion es directa cuando se desdoblan los éteres compuestos por la sola accion del agua.

$$C^8H^8O^4 + H^2O^2 = C^4H^6O^2 + C^4H^4O .$$

Es indirecta, en el caso en que esta fijacion se efectúa por la intervencion preliminar de una base ó de un ácido. Así para fijarla sobre el éter acético, de manera que se obtengan el alcohol ordinario y el ácido acético, es necesario hacer, ya reaccionar sobre

dicho éter hidrato de potasa á 100° ó ya en frio: la reaccion que se produce al cabo de algun tiempo se expresa por la fórmula siguiente:

$$C^8H^8O^4 + KO,HO = C^4H^6O^2 + C^4H^3KO^4.$$

Equivale á una fijacion de agua, pues que el alcohol es reproducido en parte, y por otra, descomponiendo el acetato de potasa puede obtenerse el ácido acético puro.

Lo mismo sucede en general cuando se emplean los ácidos. En el caso de ser el ácido clorhídrico el que reaccione sobre el éter dicho, se tendrá

$$C^8H^8O^4 + HCl = C^4H^5Cl + C^4H^4O^4.$$

El ácido acético se consigue puro, y el éter clorhídrico C^4H^5Cl, tratado por agentes apropiados, puede á su vez dar ácido clorhídrico y alcohol ordinario. Toda este série de reacciones se reasumen en fijacion de agua.

Tal es el método de hidratacion, aplicable con toda amplitud á los éteres compuestos; mas la descomposicion de los éteres mixtos se consigue solamente por la accion de los ácidos enérgicos concentrados.

El segundo método es el de reduccion; consiste en hacer actuar el hidrógeno naciente sobre los cuerpos, entre los que se trata de establecer una diferencia, de tal modo que fraccionamos los unos en dos grupos, miéntras que los otros no dan más que uno. Esta accion produce, ya una suma de hidrógeno, ya que se elimine oxígeno.

Si, por ejemplo, tratamos de que actúe el hidrógeno naciente sobre el ácido oxivalérico, se produce en este caso una eliminacion de oxígeno:

$$C^{10}H^{10}O^6 + H^2 = C^{10}H^{10}O^4 + H^2O^2.$$

Este método no es aplicable más que á un número muy limitado de casos; no puede utilizarse ni para con los éteres compuestos ó mixtos, ni para con los álcalis orgánicos.

El tercer metodo, llamado de oxidacion, es el más general, puesto que se hace extensivo á los éteres compuestos, á los mixtos, á los álcalis, etc.; pero no presenta las mismas ventajas que los precedentes. En efecto, en vez de producir los generadores de aquellos cuerpos complexos, no permite obtener más que sus derivados.

En resúmen, para asegurarse de la identidad ó desemejanza de dos sustancias representadas por una misma fórmula y para conocer la constitucion unitaria ó secundaria de un compuesto dado, es precisa la intervencion sucesiva de los tres métodos. No se podrá decidir si el compuesto es unitario más que en el caso en que se haya obtenido otro capaz de reproducir todos los cuerpos que contengan el carbono en igual estado de condensacion. Es necesario preparar en particular algunos derivados bien conocidos por sus reacciones y que se encuentre en ellos dicha cantidad de carbono, capaces por otra parte de engendrar en virtud de otras nuevas los demas cuerpos de igual condensacion y todos aquellos en que el carbono esté ménos condensado. Así, por ejemplo, con un compuesto de dos equivalentes de carbono se deberá tratar de obtener el ácido valeriánico, $C^{10}H^{10}O^{4}$, y sus sales; el alcohol amitico $C^{10}H^{12}O^{2}$ y sus éteres; tal compuesto debe además prestarse á la preparacion de los cuerpos colocados sucesivamente más abajo en la escala de condensacion, así como el ácido butírico, $C^{8}H^{8}O^{4}$, el ácido propiónico, $C^{6}H^{6}O^{4}$, etc. Estos principios y todos los comparables con ellos deben obtenerse sustrayendo poco á poco y por una oxidacion metódica el carbono, del que tiene 10 equivalentes de este elemento; en una palabra, es necesario demostrar que tal compuesto es apto para producir la sériecompleta de los cuerpos igualmente condensados y la de los que lo sean ménos. Se deberá fijar la atencion en particular en algunos ejemplos característicos que se estudiarán completamente bajo el punto de vista de sus formas cristalinas y del ciclo de sus metamorfosis. Recordaré de paso que los compuestos clorados no ofrecen nada decisivo, segun lo fijamos en el estudio de los éteres de la fórmula $C^{8}H^{8}O^{4}$; esta insuficiencia resulta de que el cloro puede reemplazar en general al hidrógeno en las moléculas orgánicas, ya simples, ya complejas, sin modificar por esto su constitucion unitaria ó secundaria. Esto es lo que acontece en las reacciones de una sustancia unitaria.

Si, por el contrario, el cuerpo sometido á nuestro exámen es secundario, se conducirá, es evidente, de otro modo distinto; no sólo no se obtendrá por su medio toda una série de cuerpos en los que el carbono esté igualmente condensado, sino, más aún, sus reacciones producirán en la mayoría de casos derivados simultáneos, pertenecientes á séries inferiores, y tales que la suma de los equivalentes de carbono sea igual á los que constituyen el cuerpo primitivo.

Bien entendido por otra parte que todo se aplica aquí al sistema general de las reacciones de los cuerpos, salvas las reservas relativas á ciertas circunstancias raras en que una sustancia secundaria puede dar nacimiento á un derivado del órden unitario y de una condensacion comparable á la suya, á consecuencia de la union más íntima de sus componentes.

Tres son las circunstancias de esta naturaleza que merecen particularmente señalarse, á saber:

1.° El tránsito por una série de trasformaciones que conducen á un compuesto unitario de estabilidad excepcional;

2.° La accion de ciertos reactivos muy enérgicos, y particularmente de cuerpos reductores que ejercen su influencia á la vez sobre los dos componentes de la sustancia secundaria;

3.° Finalmente, la formacion de un compuesto cianhídrico, el cual puede comprenderse bajo ciertos aspectos en la condicion precedente.

Expongamos algunos ejemplos para esclarecer estas tres circunstancias interesantísimas:

1.° El tránsito á través de una série de trasformaciones. Así el cloruro de etileno perclorado (1), C^4Cl^6, compuesto unitario que contiene cuatro equivalentes de carbono, se obtiene por la accion del cloro llevado en exceso sobre ciertos éteres metílicos por igual razon que por la que dicho agente actúa sobre los éteres etílicos. Tal es especialmente el resultado de la reaccion del cloro sobre el metilal, compuesto que se obtiene por la oxidacion del alcohol metílico, y que puede considerarse como una combinacion del alcohol y del aldehido metílicos. La produccion del cloruro de etileno perclorado resulta de la extremada estabilidad, que determina su nacimiento, y por consiguiente, la fusion completa de las dos moléculas carbonadas más simples contenidas en el compuesto secundario.

Fenómenos del mismo órden se observan igualmente cuando los cuerpes han sido trasformados bajo la influencia de una temperatura elevada.

2.° La accion de ciertos reactivos muy enérgicos.

Una accion de este género, ejercida sobre un compuesto secundario, puede determinar la fusion completa de dos moléculas carbonadas, es decir, su trasformacion en un compuesto nuevo y uni-

(1) Sinonimia-sesquicloruro de carbono.

tario, que permanece combinado con el reactivo que se emplea. El potasio y el sodio son especialmente aptos para producir dicho efecto. Así, segun Lowig, el éter oxálico tratado por la amalgama de potasio, da orígen á ácidos particulares y unitarios en que el carbono está más condensado que en el alcohol y en el ácido oxálico. Yo he observado algunos efectos análogos con el éter fórmico.

3.° La formacion de un compuesto ciánico. En este caso se encuentran comprendidos los de condensacion que se han estudiado mejor. Los compuestos formados por la combinacion del ácido cianhídrico libre ó naciente con una sustancia orgánica y especialmente con un alcohol ó un aldehido, son á propósito para originar compuestos unitarios. Basta, en efecto, desalojar el nitrógeno bajo la forma de amoniaco, lo que se efectúa por la influencia ya de los ácidos, ya de los álcalis concentrados, para obtener un cuerpo nuevo, exento de aquel y que contenga los elementos del ácido fórmico reunidos con los del compuesto primitivo; este cuerpo nuevo es las más veces unitario.

Así, por ejemplo, un alcohol, combinándose con el ácido cianhídrico, forma un éter, y este éter, tratado por la potasa, produce amoniaco y un ácido particular, formado por la reunion completa del carbono, del alcohol y del ácido cianhídrico, ó más bien del ácido fórmico. Hé aquí las fórmulas tipos de estas reacciones:

$$C^{2n}H^{2n} + {}^{2}O^{2} + C^{2}HN - H^{2}O^{2} = C^{2n} + {}^{2}H^{2n} + {}^{1}N,$$

$$C^{2n} + {}^{2}H^{2n} + {}^{1}N + 2H^{2}O^{2} = C^{2n} + {}^{2}H^{2n} + {}^{2}O^{4} + NH^{3};$$

es decir:

$$\text{Alcohol} + C^{2}H^{2}O^{4} - H^{2}O^{2} = \text{Acido nuevo.}$$

Para completar el estudio comparativo de la formacion de los compuestos secundarios y de los unitarios, sólo nos resta investigar hasta qué punto el conocimiento de las condiciones en que se origina un cuerpo, puede esclarecer su constitucion. En efecto, el exámen de las condiciones en las que se verifica la reunion de dos sustancias y la discusion de los efectos producidos por esta reunion suministran indicios dignos de interes sobre la unidad ó complejidad del compuesto resultante. Los fenómenos caloríficos merecen sobre todo llamar nuestra atencion.

En general, cuando la combinacion de dos principios orgánicos se opera á una temperatura inferior á 200°, el compuesto resultante es secundario; al contrario, si dicha temperatura es superior á 300

ó 400°, es muchas veces unitario. Así sucede, por ejemplo, en la formacion de los carburos pirogenados y las acetonas. Esta relacion entre el carácter de la combinacion y la temperatura á la cual se produce, es suficiente para demostrar lo capital que es el papel que juega el calor en la formacion de las combinaciones unitarias. Puede invocarse en apoyo de este modo de ver, la influencia determinante que ciertos reactivos enérgicos, los metales en particular, ejercen muchas veces en la trasformacion de un compuesto secundario en unitario, y en la reunion completa de dos cuerpos distintos en un todo compuesto, igualmente unitario; al parecer los resultados que acabo de enunciar semejan enlazarse con la aptitud de estos metales para combinarse con el oxígeno y con el desprendimiento enorme de calor que tiende á resultar de esta oxidacion.

Todo conduce á admitir que la diferencia que separa los dos órdenes de compuestos depende de las cantidades de calor desprendidas en su combinacion. Dados dos cuerpos, si se reunen produciendo poco calor, el compuesto resultante será secundario; si hay gran desprendimiento, podrá ser unitario.

Se me objetará que esto no es más que una hipótesis, puesto que hasta ahora no sabemos apreciar ó medir las cantidades de calor desprendidas en la formacion de los cuerpos orgánicos, tales como los éteres, los álcalis, etc.; las reacciones que los engendran son muy lentas ó muy embozadas para prestarse á apreciaciones directas de este género. Sin embargo, lo que hace más verosímil la hipótesis que acabo de exponer, áun independientemente de las consideraciones precedentes, es el estudio comparado de las propiedades físicas de los compuestos secundarios y en los unitarios isoméricos, cuando son formados por los mismos generadores. Vamos á hacerlo ver, comparando las densidades, el punto de ebullicion y los calores de combustion de los dos órdenes de cuerpos. Establezcamos ántes, para el estudio de los compuestos inorgánicos, los principios generales sobre los que nos hemos de apoyar.

En general, si en la formacion de un compuesto el calor desarrollado ha sido considerable, este será ménos volátil que el cuerpo que le formó. Que se produzca el agua por la combinacion del oxígeno y del hidrógeno, un enorme desprendimiento de calor tiene lugar; el agua es líquida á la temperatura ordinaria, miéntras que sus generadores son gases permanentes.

Comparemos, por el contrario, el carbono y el azufre con el producto de su combinacion, es decir, el sulfuro de carbono: este

compuesto es más volátil que sus elementos; luego la combinacion del carbono y del azufre no parece dará lugar más que á un débil desprendimiento de calor; á lo ménos estamos autorizados para deducir esta conclusion de las experiencias de los Sres. Favre y Silbermann sobre los calores de combustion del carbono, del azufre y del sulfuro de carbono. En efecto, la combustion de este último desprende más calor que la de sus elementos. Si se han fijado estas cantidades de calórico á una temperatura superior á la en que el carbono se combina con el azufre, nos será sin duda permitido concluir estrictamente de aquí, que la combinacion del azufre y del carbono da lugar á cierto enfriamiento; mas este resultado parece poco verosímil, puesto que se trata de una combinacion directa. En todos los casos indica que el calor desprendido debe ser muy débil.

Sin recurrir á fenómenos tan particulares, se pueden citar en química mineral multitud de ejemplos apropiados para establecer la misma relacion entre la volatilidad de un compuesto y el calor desarrollado en su formacion.

Hay otra propiedad que parece enlazada con las cantidades de calor desprendidas durante la combinacion: se trata de la densidad de los cuerpos, ya bajo forma sólida, ya bajo la de líquido. En general, al combinarse dos sólidos ó líquidos la condensacion es tanto mayor, cuanto que el calor desprendido es más considerable. Sea el hidrato de potasa, KO,HO; este cuerpo posee una densidad aproximada á dos, miéntras que el potasio tiene por densidad el número 0,86; y sin embargo, este metal forma próximamente los 5/7 del peso de la potasa, de donde se sigue que el volúmen del potasio necesario para formar un centímetro cúbico de hidrato de potasa es superior á 1 $^1/_2$ centímetros, es decir, vez y media mayor que el de la potasa formada. Al combinarse, el volúmen del agua, el del oxígeno y más de un tercio del de potasio, han desaparecido. Esta enorme condensacion de los elementos corresponde precisamente á otra grande cantidad de calor que se produce.

Al contrario, el súlfido carbónico es ménos denso que el azufre y el carbono tomados separadamente. Numerosos ejemplos pudieran citarse en apoyo de estos, para establecer una relacion determinada entre la densidad de un cuerpo y el calor desprendido al formarse.

Apliquemos ahora las nociones que acabamos de establecer para el estudio de los compuestos minerales á la comparacion de

los orgánicos; nos detendremos particularmente en los cuerpos isoméricos cuya semejanza es decisiva.

Sea el éter metilfórmico y el ácido acético, cuya fórmula es $C^4H^4O^4$; se le puede obtener por medio de los mismos generadores, es decir, el ácido fórmico y el alcohol metílico. Comparemos sus propiedades físicas.

El éter metilfórmico, compuesto secundario, hierve á 33°, miéntras que el ácido acético, compuesto unitario, lo efectúa á 117°; la diferencia entre los dos puntos de ebullicion es de 84°; el compuesto unitario es, pues, más volátil que el secundario. De igual modo es más denso, porque la densidad del primero á 15° es igual á 1,063, miéntras que la del segundo á la misma temperatura es 0,977.

Es tambien probable que si se midieran las cantidades de calor producidas cuando se originan mediante sus componentes, se hallaria que eran menores en la formacion del éter metilfórmico, que en la del éter acético.

Esta hipótesis tiene una confirmacion indirecta, pero muy importante, en la determinacion de las cantidades de calor desprendidas por la combustion de estos dos compuestos. En efecto, segun los Sres. Favre y Silbermann, la cantidad de calor desprendida en la combustion de un gramo de ácido acético es igual á 3500 calorías; miéntras que la cantidad del que se desprende en la de otro del éter metilfórmico es igual á 4200. Luego parece evidente que en las condiciones ordinarias las cantidades de calor desprendido por la combustion de un cuerpo compuesto, es decir, por la oxidacion de los elementos de este cuerpo, debe ser tanto menor, cuanto que al formarse el anterior compuesto haya dado lugar á una produccion de dicho agente más considerable.

Las mismas observaciones son aplicables al ácido butírico, compuesto unitario, comparado con el eter acético, que lo es secundario, los dos representados por la misma fórmula: $C^8H^8O^4$. El primero hierve á 163°; el segundo á 74°, ó sea á 89° ménos: la densidad de este á 0°, es igual á 0,989; la de aquel á la misma temperatura, es de 0,910; finalmente, el calor de la combustion del ácido butírico es de 5650 calorías; el del éter acético, de 6300.

En general, idénticas diferencias se observan cuando se comparan término á término toda la série de éteres secundarios y la de ácidos unitarios representados por la misma fórmula.

Diferencias del mismo órden resultan de la comparacion de los

éteres mixtos y de los alcoholes representados por igual fórmula. Entre el punto de ebullicion del éter ordinario, $C^8H^{10}O^2$, es decir, 36°, y el del alcohol butílico, $C^8H^{10}O^2$, es decir, 110°, se observa una diferencia de 74° por lo ménos: la densidad del primer cuerpo es próximamente 0,7; la del segundo á 0,8. Por último, el calor de la combustion del éter, siendo igual á 9030 calorías, la del alcohol butílico parece ser, segun el cálculo más probable, igual á 8560.

Iguales relaciones existen entre las propiedades de los diversos éteres mixtos y las de los alcoholes isoméricos. Así, pues, en la mayor parte de los casos puede decirse que el compuesto unitario es más denso y ménos volátil que el secundario de la misma fórmula: por otra parte, estas diversas relaciones responden en general, en Química inorgánica, á las cantidades desiguales de calor producido en el momento de la combinacion. Es, pues, probable que acontezca de igual modo en Química orgánica.

Si esta hipótesis viniese á tomar plaza definitivamente y por experiencias directas entre las verdades demostradas, las pruebas que hemos indicado como á propósito para distinguir los compuestos unitarios y los secundarios serian inútiles, por ser suficiente medir las cantidades de calor producidas en una combinacion para indicar de antemano la constitucion del cuerpo resultante.

LECCION DÉCIMASETIMA.

GENERALIDADES SOBRE LA CONDENSACION DE LOS CARBUROS DE HIDRÓGENO.

Sumario.—La fijacion del carbono se efectúa por tres métodos.—Condensacion directa.—Condensacion simultánea.—Adicion.—Necesidad de pruebas críticas.

Condensacion directa.—Reunion de muchas moléculas en una.—El formeno es el solo carburo cuya condensacion puede dar todas las demas.—Tres casos.—El hidrógeno es múltiple como el carbono: polimería.—Está en exceso, se elimina una parte.

Teoría general de la condensacion de los carburos de hidrógeno.—Propiedades del formeno; del hidruro de etileno; del etileno y del acetileno.

Los carburos de la série fórmica no pueden dar polímeros.—La formacion de estos es debida á las mismas afinidades que determinan las combinaciones entre los carburos y los demas cuerpos.

Tres procedimientos para conseguir la condensacion directa: 1.°, accion del calor; 2.°, combinacion química simultánea; 3.°, estado naciente.—Los efectos de estos tres procedimientos pueden explicarse por la accion del calor.—Paradoja relativa á las combinaciones destruidas por el calor producido en su formacion.—La condensacion origina desprendimiento de calor.

Empezaré hoy por la exposicion de los métodos con auxilio de los que se puede fijar el carbono sobre las materias orgánicas. En este estudio nos atendremos especialmente á los carburos de hidrógeno, porque sus reacciones son más sencillas, por no estar compuestos más que de dos elementos.

El primer problema que me ocupará es este:

Dado un carburo de hidrógeno trasformarle en otro mas condensado, es decir, que contenga bajo el mismo volúmen mayor cantidad de carbono.

Este problema puede resolverse siguiendo tres métodos diferentes.

El primero, que puede llamarse *método de condensacion directa*, consiste en trasformar directamente un carburo libre en otros más condensados; por este método he conseguido la trasformacion del formeno.............................. C^2H^4
en acetileno.............................. C^4H^2
y en gas oleificante.............................. C^4H^4

que contiene dos veces más carbono que aquel bajo igual volúmen; en benzina. . . . . $C^{12}H^6$
que contiene seis veces más; en naftalina. . . . . $C^{20}H^8$
con diez más.

El segundo método, ó *método de condensacion simultánea*, puede confundirse hasta cierto punto con el precedente, del cual no es en cierto modo mas que una modificacion. Consiste en trasformar un carburo naciente en otros muchos producidos con simultaneidad y más condensados que sus generadores. Hé aquí un ejemplo:

Tomemos otra vez por punto de partida el formeno C^2H^4, que da los resultados más decisivos, por ser el ménos condensado de todos los carburos. Bajo la influencia del estado naciente, este gas nos dará de un sólo golpe toda una série de carburos condensados, tales que
el etileno. . . . . C^4H^4
que contiene dos veces tanto carbono bajo igual volúmen;
el propileno. . . . . C^6H^6
que contiene tres veces más carbono; el butileno. . . . C^8H^8.
con cuatro más; el amileno. . . . . $C^{10}H^{10}$
cinco veces tanto como aquel y otros análogos aún más condensados que se conseguirian probablemente si las experiencias se hubieran llevado más léjos.

La produccion simultánea del etileno y de sus homólogos, por la misma accion que da orígen al formeno, puede compararse á un fenómeno físico bien conocido en acústica; la produccion al mismo tiempo de un sonido fundamental y diferentes armónicos. El formeno C^2H^4, y si se quiere mejor el metileno C^2H^2 (carburo hipotético), es en cierto modo el sonido fundamental; el etileno $(C^2H^2)^2$, el propileno $(C^2H^2)^3$, el butileno $(C^2H^2)^4$, el amileno $(C^2H^2)^5$ representan los sonidos armónicos. El método anterior, comparado con el primero, tiene la ventaja de proporcionar en conjunto muchas soluciones al problema que nos hemos propuesto; mas, por el contrario, presenta el inconveniente de estar basado sobre reacciones ménos claras, y de suministrar cada producto en muy corta cantidad. Sin embargo, los resultados definitivos no son ménos extensos ni las soluciones ménos ciertas, relacionando el orígen entre el carburo generador y los carburos derivados.

El tercer método es el de *adicion:* consiste en sumar unas á otras las cantidades de carbono contenidas en dos compuestos orgánicos. Le aplicaremos mas especialmente á la adicion del car-

bono contenido en un carburo al de otro compuesto, dirigiéndola de tal manera que se obtenga un nuevo carburo más condensado que el primero.

Así es como por adicion se obtiene el propileno con el gas de los pantanos y el óxido de carbono:

$$2C^2H^4 + C^2O^2 = C^6H^6 + H^2O^2.$$

Este último método es el más general de los tres; en efecto, la molécula orgánica que se une al carburo, puede ser ya otro carburo, ya un producto oxigenado; el ejemplo que hemos citado es de esta especie; he aquí otro que se refiere á la de un carburo.

La del hidruro de etileno naciente, C^4H^6, con el hidruro de amileno tambien naciente, $C^{10}H^{12}$, suministra un carburo, $C^{14}H^{16}$, que contiene reunido el carbono de los dos generadores:

$$C^4H^6 + C^{10}H^{12} - H^2 = C^{14}H^{16}.$$

Expondremos desde luégo cómo pueden practicarse las adiciones en el estudio de los carburos de hidrógeno, y despues pasaremos á otros grupos de compuestos orgánicos. Las aplicaciones de este método son ilimitadas, mas como nos es preciso circunscribirnos á los casos más generales, só'o nos ocuparemos más especialmente de la formacion de los compuestos que resultan de la adicion del óxido de carbono y la del ácido carbónico á los principios orgánicos, tales como carburos, alcoholes, aldehidos, ácidos etcétera. Citaré algunos ejemplos:

Acabo de exponer el de la formacion del propileno por la adicion del óxido de carbono á un carburo de hidrógeno; de igual modo el alcohol, unido al óxido de carbono, da ácido propiónico.

$$C^2H^6H^2 + C^2O^2 = C^6H^6O^4.$$

El aldehido combinado con este mismo óxido, produce ácido láctico:

$$C^4H^4O^2 + C^2O^2 + H^2O^2 = C^6H^6O^6;$$

el ácido glicólico y el óxido de carbono engendran el ácido malónico:

$$C^4H^4O^6 + C^2O^2 = C^6H^4O^8.$$

De igual modo el ácido carbónico unido al hidruro de etileno naciente, produce ácido propiónico:

$$C^4H^6 + C^2O^4 = C^6H^6O^4;$$

unido al fenol naciente tambien da ácido salicílico:

$$C^{12}H^6O^2 + C^2O^4 = C^{14}H^6O^6,$$

combinado con el ácido propiónico en el mismo estado, origina ácido succínico:

$$C^6H^6O^4 + C^2O^4 = C^8H^6O^8.$$

Estos ejemplos demuestran la fecundidad del método por adicion.

En resúmen, condensacion directa, condensacion simultánea, adicion, tales son los tres métodos que acabamos de desarrollar, que se aplican, no sólo á los carburos, sino, como hemos manifestado tambien, á los alcoholes, aldehidos, ácidos etc.

Siempre que por medio de cualquiera de los tres métodos precedentes lleguemos á un cuerpo más condensado que sus generadores, debemos, ántes de considerar su condensacion como definitivamente adquirida, debemos, digo, someterle á la série de pruebas indicadas en las lecciones anteriores; examinar, en una palabra, si el cuerpo obtenido es un compuesto secundario ó unitario, si la síntesis que hemos realizado representa una fusion total ó solamente una justaposicion. Para tener esta seguridad, es necesario investigar si el cuerpo obtenido es capaz de reproducir todos los compuestos que contengan igual número de equivalentes de carbono que él, así como todos los cuerpos que le tengan menor, y esto pasando por todos los grados de condensacion comprendidos entre el cuerpo obtenido por síntesis y cada uno de los generadores. Reconoceremos por las mismas pruebas si, por el contrario, engendra solamente las séries de derivados que contengan una cantidad de carbono menor que la que él posee é igual á lo más al de uno de los generadores. De aquí la necesidad de una verdadera discusion en todos los casos para fijar el carácter verdadero de los resultados; ya he expuesto, por otra parte, los principios de crítica por los que se ha de dirigir esta discusion.

Empecemos por estudiar el método de condensacion directa aplicada á los carburos de hidrógeno, y examinemos desde luégo los principios de este método, despues los medios de realizarle, y por último, le aplicaremos á los carburos que hemos obtenido mediante sus elementos; extenderemos de este modo el círculo de la

síntesis hasta las séries mas complicadas, susceptibles de conducir á su vez á otras nuevas cuya condensacion aumente sin cesar y metódicamente.

Podria exponer seguidamente los resultados particulares de las experiencias sintéticas, mas creo preferible remontarme á las nociones generales y á las que corresponden dichos resultados, con el fin de dejar sentado que no son hechos individuales, y por tanto aislados, sino la consecuencia de principios generales, susceptibles de una extension por decirlo así indefinida. Así procede la ciencia: lo más difícil es trazar la primera direccion, sentar los problemas, demostrar las soluciones y los principios generales sobre los cuales aquellos descansan; seguidamente es fácil ir mas allá, porque á medida que el espíritu se familiariza con un resultado conocido, encuentra para llegar á él vías mas elegantes y muchas veces más directas que aquellas por las cuales se ha hecho esta conquista para ella.

En general la condensacion de un carburo de hidrógeno se produce por la reunion de dos, tres, cuatro ó mayor número de moléculas sumadas entre sí; en el cuerpo obtenido el número de equivalentes de carbono es un múltiplo del correspondiente al cuerpo engendrador.

Así, condensando dos moléculas de amileno, $C^{10}H^{10}$, en una, se obtendrá el diamileno $C^{20}H^{20}$; si tres, el triamileno $C^{30}H^{30}$; si cuatro, el tetramileno, $C^{40}H^{40}$, y si un número mayor, se obtendrian cuerpos análogos porque este no es el límite de la série. En todos estos el exponente del carbono, es múltiplo del mismo elemento en el amileno. Pero no se obtienen los carburos que comprenden un número de equivalentes que sea intermediario.

De igual manera se prepara con el torebenteno $C^{20}H^{16}$, carburo principal de la esencia de trementina, el diterebeno $C^{40}H^{32}$, y otros mas condensados, pero cuya fórmula contiene un número de equivalentes de carbono múltiplo siempre de veinte. De lo que precede resulta, que el sólo carburo cuyas condensaciones sucesivas pueden originar todos las demas es el formeno $C^{2}H^{4}$, pues es el único que contiene dos equivalentes de carbono y que puede dar los compuestos que comprendan 2, 4, 6 etc. del mismo; en una palabra, todos los grados de condensacion.

La relacion entre los carburos obtenidos y sus generadores en los casos que he citado, es decir, para el amileno y el terebenteno es aplicable á la vez que para el carbono para el hidrógeno; así

que la fórmula del nuevo compuesto es un múltiplo de la del principio primitivo: un litro de vapor de carburo condensado contiene íntegramente los elementos de dos, tres, cuatro etc. litros de vapor del carburo originario. Esta relacion, que puede extenderse, no sólo á los carburos, sino tambien á los aldehidos, á los ácidos, á los amidos etc., constituye la *polimería.*

La polimería representa un caso particular en el estudio de la condensacion de los compuestos orgánicos, la de los carburos especialmente.

En efecto, si el carbono del cuerpo condensado es necesariamente múltiplo del del generador, no siempre sucede esto con el hidrógeno, que puede ser mayor ó más pequeño que el múltiplo del carbono.

El caso en que la cantidad de hidrógeno es mayor, es excepcional; sin embargo, con el amileno $C^{10}H^{10}$, y á consecuencia de cierto fraccionamiento, puede obtenerse el hidruro de diamileno $C^{20}H^{22}$, que contiene algo más de dos veces la cantidad de hidrógeno del carburo generador.

Al contrario, el más general es aquel en el cual la cantidad de hidrógeno es menor en el condensado que en su generador. Trasformando el formeno C^2H^4 en acetileno C^4H^2, hay pérdida de las tres cuartas partes de hidrógeno,

$$2C^2H^4 = C^4H^2 + H^6;$$

cuando se cambia en etileno la pérdida es de la mitad,

$$2C^2H^4 = C^4H^4 + H^4:$$

en la formacion de la benzina se eleva aquella á las tres cuartas partes,

$$6C^2H^4 = C^{12}H^6 + H^{18};$$

á las cuatro quintas en la de la naftalina:

$$10C^2H^4 = C^{20}H^8 + H^{32}.$$

Los tres casos posibles se concretan, pues: aumento, persistencia ó disminucion de la cantidad de hidrógeno, con relacion á los múltiplos de la cantidad de este elemento en el cuerpo primitivo.

Veamos cómo estos fenómenos de condensacion pueden preverse é interpretarse en las teorías generales de Química orgánica. Es evidente que la formacion de un carburo condensado es un

fenómeno de combinacion entre muchos equivalentes del carburo generador, digo yo, que tal combinacion es consecuencia de las mismas afinidades que determinan otras combinaciones entre los carburos de hidrógeno y los diversos cuerpos simples y compuestos.

Sea, por ejemplo, el formeno C^2H^4, el más sencillo de los carburos de hidrógeno y el generador de todos los demas. Este cuerpo contiene dos equivalentes de carbono unidos á cuatro de hidrógeno, y la experiencia prueba que el carbono no puede unirse con mayor proporcion de hidrógeno ó de un cuerpo capaz de sustituir directamente á este, tal que el cloro, el bromo etc.; pero sí puede sustituirse el hidrógeno en el formeno por otros varios cuerpos á volúmenes iguales. Así uno, dos, tres, cuatro equivalentes de cloro, ó sean dos, cuatro, seis, ocho volúmenes de este gas, pueden reemplazar en el formeno uno, dos, tres, cuatro equivalentes de hidrógeno, ó sean uno, cuatro, seis, ocho volúmenes.

Por esto, un equivalente de ácido clorhídrico, HCl, ó sean cuatro volúmenes, pueden reemplazar en el formeno cuatro de hidrógeno, H^2, es decir, dos equivalentes, resultando el éter metilclorhídrico.

$$C^2H^4 + HCl - H^2 = C^2H^3Cl.$$

Así, un equivalente doble de agua, H^2O^2, es decir, cuatro volúmenes, pueden reemplazar en el formeno otros cuatro de hidrógeno, H^2, originándose el alcohol metílico:

$$C^2H^4 + H^2O^2 - H^2 = C^2H^4O^2.$$

De igual modo aún, un equivalente de amoniaco NH^3, es decir, cuatro volúmenes, pueden reemplazar en el formeno cuatro de hidrógeno, H^2, de donde resulta la metilamina:

$$C^2H^4 + NH^3 - H^2 = C^2H^5N.$$

Se ve que la produccion de los derivados forménicos está sometida á una condicion sencilla: jamás tiene lugar sin la pérdida de hidrógeno en cantidad tal, que el volúmen de este gas sea al ménos equivalente al volúmen del cuerpo que le reemplaza. En los ejemplos citados, la equivalencia es completa entre el hidrógeno y el cuerpo que ocupa su lugar en el formeno. Pero este caso no es el único que puede presentarse: sucede en ciertas circunstancias que el hidrógeno es reemplazado en el formeno por un volúmen

gaseoso inferior al suyo. El compuesto formado entónces debe considerarse como incompleto, es decir, susceptible de experimentar ciertas combinaciones, determinadas adiciones que restablezcan la relacion equivalente entre el volúmen del hidrógeno eliminado y el del gaseoso del cuerpo que le reemplaza.

Estos principios generales se aplican á la combinacion del formeno con los carburos de hidrógeno, y más generalmente á la de los carburos de hidrógeno entre sí. Empecemos por el primero.

Es posible por vía directa ó indirecta, como lo demostraremos, combinar dos equivalentes de formeno entre sí, mas esto no se consigue por adicion pura y simple; una porcion del hidrógeno es constantemente eliminada. Por ejemplo, un equivalente de formeno, C^2H^4, ó sean cuatro volúmenes, pueden sustituir cuatro volúmenes de hidrógeno en otro equivalente de dicho carburo, de lo cual resulta otro dos veces condensado y constituido por la reunion de dos equivalentes de formeno, el cual lleva el nombre de hidruro de etileno, C^4H^6;

$$C^2H^4 + C^2H^4 - H^2 = C^4H^6.$$

Pero puede suceder que en el acto de la combinacion entre dos equivalentes forménicos, el volúmen del hidrógeno eliminado sea doble ó triple del formeno que se fija. Es doble en el caso del etileno C^4H^4, obtenido por condensacion del formeno naciente:

$$C^2H^4 + C^2H^4 - H^4 = C^4H^4.$$

Es triple en el caso del acetileno C^4H^2, obtenido por la condensacion directa del formeno libre:

$$C^2H^4 + C^2H^4 - H^6 = C^4H^2.$$

No es posible ir más allá sin tocar al carbono. Tres son, pues, los carburos condensados que pueden resultar de la combinacion recíproca de dos equivalentes de formeno, pero deben tener distintas propiedades. Expongamos estas propiedades tales cuales resultan de la teoria precedente y empecemos por el hidruro de etileno.

En la formacion de este gas, el hidrógeno del formeno ha sido reemplazado por un volúmen igual de otro; la molécula ha permanecido completa; no debe haber adquirido la propiedad de unirse por vía de adicion pura y simple al hidrógeno ó al cloro, porque el formeno no posee esta propiedad; al contrario, de poder combinarse el nuevo compuesto con otros cuerpos, con tal que se elimi-

ne un volúmen de hidrógeno al ménos igual al del cuerpo adicional. Esto es lo que la experiencia comprueba: bajo este punto de vista el hidruro de etileno reproduce las propiedades esenciales del formeno con la más notable facilidad. Origina, segun las mismas ecuaciones, derivados clorados, éteres clorhídricos, alcoholes, álcalis, etc. Finalmente, puede unírsele de nuevo por vía indirecta con los carburos de hidrógeno siguiendo la ley del formeno. En el caso de que se combinen consigo mismo, que es el más sencillo, el hidruro en cuestion debe originar cuatro carburos, conteniendo cada uno seis equivalentes de carbono, pero en los cuales seis volúmenes de formeno han desalojado igual volúmen de hidrógeno, ó un volúmen doble, triple ó cuádruple:

$$C^4H^6 + C^2H^4 - H^2 = C^6H^8 \text{ hidruro de propileno,}$$
$$- H^4 = C^6H^6 \text{ propileno,}$$
$$- H^6 = C^6H^4 \text{ allileno,}$$
$$- H^8 = C^6H^2 \text{ glicereno (desconocido).}$$

El primero de estos carburos reproducirá aún las reacciones del formeno y las del hidruro de etileno, el segundo las del etileno, el tercero las del acetileno, etc. Si nos remontamos hasta su primitivo orígen, todos ellos no son otra cosa que formeno tricondensado.

Tales son las propiedades del hidruro de etileno.

El etileno tiene propiedades químicas muy diferentes; aparte de su produccion mediante el formeno, el volúmen del hidrógeno eliminado es doble del de el formeno que reemplaza este hidrógeno; el etileno es, pues, un compuesto incompleto. En efecto, posee la propiedad de fijar el hidrógeno eliminado en proporcion excedente y de reproducir el hidruro de etileno:

$$C^4H^4 + H^2 = C^4H^6;$$

hemos, pues, desarrollado esta metamorfosis.

Mas un carburo, de igual modo que fija el hidrógeno, puede combinarse por vía de adicion con igual volúmen de diversos elementos, tales como el cloro, bromo, iodo, etc.; por esta razon el etileno puede fijar dos equivalentes (cuatro volúmenos de ácido clorhídrico, bromhídrico, iohídidrico):

$$C^4H^4 + Cl^2 = C^4H^4Cl^2.$$

y se combina en virtud de la misma propiedad general con cuatro volúmenes de agua:

$$C^4H^4 + H^2O^2 = C^4H^6O^2;$$

con cuatro de ácido sulfúrico hidratado:

$$C^4H^4 + S^2O^6,H^2O^2 = C^4H^4,H^2O^2,S^2O^6;$$

con cuatro de amoniaco:

$$C^4H^4 + NH^3 = C^4H^7N;$$

con cuatro de alcohol;

$$C^4H^4 + C^4H^6O^2 = C^8H^{10}O^2;$$

y por último se puede unir por igual razon y siempre por suma, con otros carburos de hidrógeno.

Las combinaciones obtenidas por adicion no son las únicas que puede formar el etileno; es evidente que originará otras séries, engendradas segun las mismas leyes que los derivados forménicos, es decir, tales, que el nuevo compuesto se producirá por la eliminacion de un volúmen de hidrógeno igual al del cuerpo que entre en la combinacion con el etileno, ó bien doble de este, etc.

El mismo razonamiento es aplicable al acetileno, ó sea el tercer carburo que corresponde al formeno bicondensado; este es tambien una molécula incompleta y en mayor grado que la del etileno, pues que el hidrógeno eliminado en el acto de su formacion ocupa un volúmen triple del de el formeno que reemplaza.

El acetileno debe, pues, fijar, y fija en efecto, como lo hemos probado, dos y cuatro equivalentes de hidrógeno; reproduce desde luégo el etileno y despues su hidruro:

$$C^4H^2 + H^2 = C^4H^4 \text{ etileno,}$$
$$C^4H^2 + H^4 = C^4H^6 \text{ hidruro de etileno.}$$

Con igual razon puede fijar y fija dos y cuatro equivalentes de bromo:

$$C^4H^2 + Br^2 = C^4H^2Br^2$$
$$C^4H^2 + Br^4 = C^4H^2Br^4$$

uno y dos equivalentes de hidrácido:

$$C^4H^2 + HI = C^4H^3I$$
$$C^4H^2 + 2HI = C^4H^4I^2$$

y de igual modo, por último, podrá unirse por vía de adicion con los demas carburos de hidrógeno, etc.

Es fácil comprender desde ahora cómo aplicando iguales prin-

cipios al etileno, y al acetileno, ó sea á su hidruro, carburos que derivan del formeno bicondensado, se engendrarán los que tienen seis equivalentes de carbono, derivados del formeno tricondensado; los de 8 del mismo radical cuadricondensado, etc., etc.

Tal es la teoría general de la condensacion de los carburos de hidrógeno: vése cómo el formeno puede ser considerado como el generador de todos los demas, lo cual justificaremos por los experimentos que me propongo efectuar á vuestra vista.

Mas ántes de exponer los métodos apropiados para realizar estas condensaciones, señalemos aún ciertas consecuencias notables de esta teoría.

La primera es relativa á la série de carburos de la forma $C^{2n} H^{2n+2}$ ó sean los análogos al formeno; estos no pueden condensarse más que de una sola manera, quiero decir, con pérdido de hidrógeno. Cada uno de ellos representa despues de las consideraciones que preceden el término de la hidrogenacion más elevada en la série de los que contienen igual cantidad de carbono; cada uno de ellos es susceptible de entrar íntegramente en combinacion con el hidrógeno, cloro, agua, hidrácidos, etc.

Esta clase de carburos no suministran polímeros: la necesidad de eliminar el hidrógeno para empeñarle en nuevas combinaciones es, á no dudarlo, la causa por la que son más estables y más difíciles de condensar directamente que los demas. Al contrario, es posible sumar los de otras séries en general directamente á otros cuerpos simples ó compuestos, por ejemplo, al hidrógeno, bromo, cloro, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, amoniaco, alcohol, etc.

En virtud de esta propiedad es por lo que cualquier otro carburo de hidrógeno diferente de los forménicos, puede combinarse por vía de adicion con un equivalente de un carburo de hidrógeno y especialmente de otro idéntico al mismo. Así, por ejemplo, el amileno, $C^{10}H^{10}$, se combinará con uno de hidruro de amileno, $C^{10}H^{12}$, y producirá el hidruro de diamileno, $C^{20}H^{22}$. Por igual razon lo verificará con una segunda molécula de amileno, $C^{10}H^{10}$, y producirá un polímero, el diameleno $C^{20}H^{20}$; en otros términos, la formacion de los polímeros, es debida á las mismas afinidades que determinan la directa de las combinaciones entre los carburos de hidrógeno y los demas cuerpos, ya simples, ya compuestos.

Vamos ahora á estudiar los métodos mediante los que se obtiene la condensacion de los compuestos orgánicos. Estos son en

número de tres, á saber: accion directa del calor, influencia de una combinacion simultánea, y finalmente, la del estado naciente. Expongamos algunos detalles.

1.° El primer método consiste en hacer actuar directamente el calor sobre el cuerpo que se quiere condensar.

Así la esencia de trementina, $C^{20}H^{16}$, colocada en un tubo cerrado que se calienta por algunas horas á 250°, se modifica sin cambiar de composicion. El tubo que os enseño, sometido á este tratamiento, contiene ahora muchos carburos poliméricos, tales como el diterebenteno $C^{40}H^{32}$, y probablemente el triterebenteno $C^{60}H^{48}$, En estos dos carburos sus puntos de ebullicion son más elevados que en el primitivo; para el último es superior al del mercurio. Estos hechos pueden explicarse fácilmente. Sabeis, en efecto, que el calor provoca las combinaciones químicas; luego precisamente es lo que aquí tiene lugar; con el auxilio de este agente se reunen dos moléculas de terebenteno, ó lo que es lo mismo, en vez de combinarse con otro cuerpo, lo efectúan consigo mismo. En el ejemplo citado, la condensacion es igual para el carbono é hidrógeno; los cuerpos obtenidos, son polímeros del primitivo. Pero en otros casos, bastante numerosos, la accion del calor condensa los carburos con pérdida del hidrógeno; tal es la accion en virtud de la cual el calórico trasforma el gas de los pantanos en acetileno.

2.° El segundo método de condensacion da lugar á este fenómeno con el concurso de una combinacion química producida simultáneamente. Consiste en poner en juego ciertos agentes capaces de combinarse con los carburos, produciendo elevacion de temperatura más ó ménos considerable. A la vez que se manifiesta este fenómeno, se observa la condensacion de una parte más ó ménos considerable del carburo de hidrógeno.

Sea el amileno, carburo que hierve á 35°; tratémosle en esta forma por el ácido sulfúrico concentrado, y obtendremos una condensacion de este género. Para verificar el experimento se coloca en un frasco ó matraz el amileno y se le añade lentamente el ácido. Los dos líquidos se mezclan desde luégo perfectamente con vivo desprendimiento de calor y con ebullicion; despues la mezcla se separa en dos capas; la inferior contiene ácido sulfúrico y una cantidad de materia orgánica que disminuye al cabo de cierto tiempo; la de encima, cuyo espesor aumenta continuamente durante el mismo tiempo, está formada principalmente de diamileno.

Cuando se somete á igual tratamiento el terebenteno, $C^{20}H^{16}$, la

reaccion es de las más vivas, la temperatura se eleva y el líquido entra en ebullicion, lo que manifiesta un desprendimiento de calor tanto más considerable, cuanto el punto de ebullicion del líquido primitivo (160°) es más elevado. El resultado definitivo, como lo ha visto Deville, es tal, que se obtiene gran cantidad de terebenteno, $C^{40}H^{32}$. Yo mismo he reconocido la formacion simultánea de carburos polímeros de un órden más elevado.

Al lado de los cuerpos que provocan este resultado con combinacion preliminar, hay otros que lo verifican por simple contacto; como la teoría de estos últimos fenómenos es más delicada, prefiero dejarla para la leccion próxima.

3.° El tercer método hace intervenir el estado naciente. Se desprende el compuesto de cualquiera combinacion en que esté empeñado, y bajo la influencia de este cambio de estado puede experimentar la condensacion.

Así hemos visto anteriormente que disolviendo el propileno en ácido sulfúrico monohidratado se obtiene ácido propilsulfúrico, C^6H^6,HO,S^2O^6. En este ácido el propileno no está condensado, pues que nos ha servido para preparar el alcohol propílico, $C^6H^8O^2$. Pero si en lugar de tratar el ácido propilsulfúrico inmediatamente por el agua, evitando toda elevacion de temperatura, se le conserva durante muchos meses ántes de descomponerse, ó bien si en el momento de la descomposicion se añade agua bruscamente, y sin evitar la produccion de calor que resulta de esta adicion, se ve, al cabo de algunos instantes, separarse un líquido oleoso; este no es otra cosa que una mezcla de carburos más condensados, que hierve entre 250 y 300°, circunstancia que conduce á pensar que estos contienen 24 á 30 equivalentes de carbono. Dichos cuerpos han sido producidos bajo la influencia del estado naciente y en el momento en que la combinacion del propileno con el ácido sulfúrico ha sido destruida.

Citemos otro ejemplo de condensacion análoga, tomado de las experiencias de Balard, sobre el alcohol amílico. Cuando se hace reaccionar sobre los alcoholes, ya ácido sulfúrico, ya cloruro de zinc, hay desde luego combinacion; pero si se eleva la temperatura, el compuesto se destruye con eliminacion de agua, y al mismo tiempo se producen, no sólo amileno, cuya condensacion se refiere á la del alcohol amílico,

$$C^{10}H^{12}O^2 - H^2O^2 = C^{10}H^{10},$$

sino tambien diversos polímeros de este cuerpo, obtenidos bajo la influencia del estado naciente, tales como

el diamileno. $C^{20}H^{20}$
el triamileno.. . . . . $C^{30}H^{30}$
el tetramileno.. . . . . $C^{40}H^{40}$, etc.

Estos carburos van aumentando, no sólo en la relacion de sus fórmulas y de las densidades de su vapor, sino tambien de sus densidades al estado líquido y de sus puntos de ebullicion. En efecto, el amileno hierve á 35°, el diamileno á 160°, el triamileno hácia 250°, y el tetramileno hácia los 300°.

En resúmen, tres condiciones principales realizan la condensacion de los carburos de hidrógeno, á saber: el calor, la combinacion química y el estado naciente. Voy á ensayar el demostraros que estas tres condiciones se reducen probablemente á una sola: en efecto, en los dos últimos casos, como en el primero, el calor, ó más generalmente los movimientos moleculares de que él es la expresion, me parece ser el verdadero agente de las condensaciones verificadas.

Empecemos por explicar lo que acontece en las condensaciones provocadas por la combinacion química. El calor desprendido en las reacciones que he citado es considerable, como la experiencia lo ha demostrado; ha sido capaz de hacer entrar en ebullicion el amileno y hasta el terebenteno. El calor así producido es aún más considerable de lo que puede creerse á simple vista, limitándose á medir el sensible al termómetro. El calor desarrollado ántes de trasmitirse á la masa líquida y de elevar su temperatura, se dirige sobre las moléculas, que reaccionan seguidamente sobre las próximas; estas sienten así su influencia á un grado mucho más intenso que el termómetro permite sospechar. Se concibe que este calórico, ó, como lo dejo dicho, los movimientos moleculares susceptibles de traducirse por un desprendimiento de calor, sea capaz de modificar las moléculas que no están aún combinadas y cambiarlas en carburos más condensados. Dicho agente puede igualmente obrar sobre el compuesto ya producido entre el ácido y el carburo, y determinar su destruccion, formándose otro nuevo más condensado. Esto es precisamente lo que parece tiene lugar, ya en la reaccion del ácido sulfúrico sobre el amileno, en que le hemos visto separarse poco á poco, despues de una primera disolucion, ya, y sobre todo, en la accion del ácido sulfúrico sobre la

esencia de trementina. En este último caso, porcion alguna de carburo, puede decirse así, parece permanecer definitivamente unida al ácido sulfúrico.

Este hecho reclama una explicacion: hemos enunciado una especie de paradoja; la descomposicion de un compuesto bajo la inflencia del calor, y más generalmente del trabajo producido en su formacion misma. Parece evidente que *á priori* el calor producido por el hecho de una combinacion no puede jamás ser bastante considerable para descomponer completamente el cuerpo formado y reproducir en totalidad las sustancias primitivas; entónces se recorreria un círculo vicioso: esto sería resolver el problema del movimiento continuo. Si el estado final del sistema fuera el mismo que el inicial, los elementos estando regenerados en totalidad, despues de haber producido una combinacion y desprendimiento de calor, resultaria una produccion de este sin trabajo efectivo. Los elementos separados así por este agente, podrian combinarse de nuevo, con produccion de una cantidad capaz de separarle otra vez y así sucesivamente, lo cual es contradictorio con las leyes mecánicas. Pero no es este el caso de que nos ocupamos; el estado final del sistema no es idéntico al inicial; al empezar hemos puesto en contacto un ácido y un carburo no modificado, miéntras que al fin se encuentra el mismo ácido y un carburo condensado. Precisamente esta condensacion es debida á combinarse entre sí dos ó más moléculas del carbono primitivo, y es lo que hace posible el desprendimiento del calor.

En el tercer método, en que se hace intervenir el estado naciente, la condensacion puede ser igualmente explicada por efecto del calor ó de los movimientos moleculares del que es su expresion. En efecto, en el momento en que el carburo adquiere el estado naciente, se producen ciertas combinaciones y descomposiciones que dan lugar á desprendimiento de calórico. Por ejemplo, cuando se hace actuar el agua sobre el ácido propilsulfúrico, esto tiene lugar, lo que es fácil de comprobar; de aquí su transformacion.

Terminemos comparando las propiedades físicas de los cuerpos condensados con las de los generadores; de aquí deduciremos nuevos argumentos en apoyo de mis apreciaciones. En efecto, se ha visto que la densidad de un carburo acrece y que su punto de ebullicion se eleva por el hecho de su condensacion; luego este doble fenómeno parece implicar las más veces la necesidad de un

desprendimiento de calor; resultado por otra parte conforme al papel que hemos asignado á este flúido en las condensaciones.

Consecuencia de este desprendimiento de calor, que merece ser especialmente señalado, es la influencia que puede ejercer este mismo sobre la transformacion de una nueva cantidad de carburo.

Si es cierto que el calor tomado de un foco exterior cualquiera interviene en general para determinar la condensacion de los carburos de hidrógeno, esta, una vez empezada sobre una parte del cuerpo, viene á ser á su vez un manantial interior de dicho agente, susceptible de aumentar el efecto del exterior, y determinar la condensacion de otra más considerable del carburo primitivo. El calor originado de esta manera, es suficiente para sostener y llevar hasta su término la metamorfosis.

LECCION DÉCIMAOCTAVA.

CONDENSACION DIRECTA DE LOS CARBUROS.—ACCIONES DE CONTACTO.—TRASFORMACION DEL GAS DE LOS PANTANOS EN CARBUROS DOS VECES MÁS CONDENSADOS.

Sumario.—De la condensacion operada por el contacto de ciertos agentes.—Accion del fluoruro de boro sobre el terebenteno.—Propagacion de la accion química.—Cuerpos que actúan sin contraer combinacion.—Explicacion general de las condensaciones por contacto y prevision de los cuerpos que podrian provocarlas sobre una sustancia determinada.

Condensacion del gas de los pantanos.—Se trata de obtener con este cuerpo los carburos que contienen cuatro equivalentes de carbono.

Trasformacion del gas de los pantanos en acetileno.—Tres procedimientos:—1.° Calor directo;—2.° Chispa eléctrica:—3.° Formacion anticipadamente de un compuesto clorado que lleva el carbono y el hidrógeno bajo las relaciones que se buscan.—Se sustrae de seguida el cloro.

El acetileno obtenido con el gas de los pantanos es un compuesto unitario; puede formar etileno y su hidruro.—El formeno produce así su homólogo superior y los principales cuerpos que contienen cuatro equivalentes de carbono.

Al exponer los procedimientos por medio de los que se realiza la condensacion de los carburos de hidrógeno, hemos dejado á un lado una cuestion por no interrumpir el curso natural de las ideas: se trata de los agentes que intervienen por simple contacto.

Las acciones que ejercen presentan, sin embargo, mucho interes, ya bajo el punto de vista teórico, ya del de sus aplicaciones. Así que me parece necesario entrar, bajo este punto de vista, en algunos detalles: veamos desde luégo cuáles son los hechos, y despues trataremos de explicarlos.

Hemos indicado cómo ciertos cuerpos se combinan á una porcion de los carburos con los que se ponen en contacto, y determinan al mismo tiempo la trasformacion, de otra parte, en carburos condensados; el ácido sulfúrico reaccionando sobre el amileno, nos ha proporcionado hechos decisivos relativos á esta cuestion. Recordareis que he atribuido estas condensaciones al calor desprendido por la combinacion efectuada en el mismo momento. Esto no es todo: en algunas circunstancias, por ejemplo, con el terebenteno y el ácido sulfúrico, hemos visto un carburo combinarse con un ácido, despues destruirse casi al instante, formándose cuerpos po-

liméricos: he atribuido estos efectos á la misma causa que precedentemente, es decir, á la influencia del calor desprendido en el acto de la combinacion. Estos diversos efectos representan reacciones bastante limpias y cuya explicacion se relaciona con los fenómenos generales que se manifiestan en las acciones químicas ordinarias.

Citemos aún, ántes de ir más léjos, algunos hechos análogos, en los cuales una pequeña cantidad de un cuerpo activo, combinándose con una parte correspondiente de carbono, determina la condensacion simultánea de masas considerables de este mismo.

He observado esto poniendo en contacto la esencia de trementina, $C^{20}H^{16}$, con una pequeñísima porcion de fluoruro de boro BFl^{3}. Para hacer la experiencia se introduce, como lo hago en este momento, en una proveta de gran capacidad, y sobre el baño hidrargiro-neumático, con el auxilio de una pipeta curva, cierta cantidad de esencia de trementina líquida, y 40 ó 50 centímetros cúbicos de fluoruro de boro gaseoso. Se produce una reaccion muy viva; el fluoruro es absorbido, la esencia se enrojece y espesa, se desprende una cantidad grande de calor; el líquido entra en ebullicion, y al mismo tiempo se trasforma en carburos poliméricos volátiles hácia 300 grados. Dos volúmenes de fluoruro gaseoso bastan para trasformar casi por completo en carburo condensado, $C^{40}H^{32}$, un volúmen de esencia líquida; dicho de otro modo, y comparando los pesos de las sustancias reaccionantes para dar á las ideas más exactitud; una parte de fluoruro de boro trasforma 160 de esencia en carburos poliméricos.

Es evidente que no es por efecto directo de la combinacion química y del calor resultante el que se verifique la combinacion, porque el peso del fluoruro de boro es muy pequeño. Para probarlo basta observar que este, actuando sobre la esencia, determina el desprendimiento de una cantidad de calor mayor que el que da el peso del carbono, combinándose con el oxígeno para formar ácido carbónico. En realidad, el calor producido por la combinacion de una pequeña cantidad de esencia con el fluoruro, basta para provocar la combinacion de otra parte de carburo consigo mismo; de donde resulta nuevo desprendimiento de calor considerable y suficiente para continuar la accion sobre otra parte del carburo. En esta circunstancia, como en tantos otros fenómenos químicos, una vez empezada aquella, se propaga sucesivamente en toda la masa á la manera de un incendio. Así que vemos disminuir más y más el

carburo que entra en combinacion con el agente modificador en el momento en que se efectúa la condensacion de la casi totalidad del mismo carburo. Estos hechos nos conducen gradualmente hasta el caso en que la accion química ordinaria acaba de manifestarse; es lo que acontece para ciertos cuerpos capaces de determinar la condensacion del carburo, sin que se combine con cantidad alguna. Si, por ejemplo, se ponen ácido acético, ácido tártrico, ó cualquier otro ácido orgánico análogo, en contacto con la esencia de trementina, ninguna combinacion química, propiamente dicha, se origina; sin embargo, sostenida la esencia á 100 ó 150° en contacto con el ácido, se trasformará poco á poco en carburos más condensados. A 100°, cien horas de contacto, y áun más, son necesarias para producir un efecto bien marcado. El cloruro de zinc obra de igual modo sobre el terebenteno; su accion presenta lo mismo un carácter más general que los precedentes, porque tiene lugar hácia 150° ó 200° sobre gran número de otros cuerpos, tales que el amileno, acetileno, etc., y los trasforma en carburos condensados. En algun caso, sin embargo, el cloruro de zinc no parece contraer combinacion verdadera con los carburos que modifica. Estos son fenómenos muy interesantes y habeis visto cómo se eslabonan por graduacion insensible con las condensaciones que vienen acompañadas de combinacion química, propiamente dicha. Tratemos de agrupar el conjunto de estos efectos en una teoría comun destinada á hacerlos preveer de antemano y á encadenarlos con los fenómenos generales que tienen lugar en las combinaciones ordinarias.

La combinacion química, en su expresion más sencilla, consiste en el siguiente fenómeno: Dos moléculas, A y B, puestas en presencia:

A B

O O

si están dotadas de afinidad la una para con la otra, se aproximan y reunen resultando una molécula compuesta AB:

A B

OO

Al mismo tiempo, los movimientos propios de traslacion, de vibracion, de rotacion, etc., que animaban á cada una de ellas, se trasforman y dan lugar á nuevos movimientos que animan asimismo la molécula compuesta AB. La pérdida de fuerza viva que

tienen á consecuencia de esta trasformacion, es origen de calor, electricidad, etc. Cuando la combinacion se ha completado, el compuesto resultante ejerce sobre los demas cuerpos acciones á veces muy diferentes de las que ejercian los elementos considerados aisladamente.

La mayor parte de estos fenómenos pueden observarse siempre que dos moléculas están en contacto, aunque no se combinen. Por ejemplo, si se introduce el musgo de platino en el gas oxígeno, condensa á este sobre su superficie: de igual modo al hidrógeno, es decir, que aproxima sus moléculas, y este efecto va acompañado de desprendimiento de calor, y no obstante el platino no se combina, ni con el oxígeno ni con el hidrógeno.

Puede decirse de una manera más general que dos cuerpos puestos en contacto é íntimamente mezclados desprenden frecuentemente calor á consecuencia de las atracciones recíprocas que tienden á aproximar sus partículas, y de destrucciones, ó más bien de trasformaciones de movimiento que tienen lugar por el solo hecho de su aproximacion. Así, empapando un polvo de un líquido en el cuál sea soluble inmediatamente, se eleva la temperatura de la mezcla; finalmente, la accion de cada uno de los dos cuerpos puestos en presencia, con relacion á un tercero, puede cambiarse en este á consecuencia de su simple mezcla.

Estos son hechos que prueban la existencia de ciertas acciones recíprocas ejercidas entre dos cuerpos puestos en contacto, análogas á las que resultan de la combinacion. Sin deducir todas las consecuencias de esta verdad, bastará decir que la ley de la accion intermolecular, para cada uno de los cuerpos considerados aisladamente, se hallará por necesidad cambiada por la presencia del otro cuerpo; de aquí pueden resultar ciertas descomposiciones, y tambien determinadas condensaciones, es decir, ciertas combinaciones que reunen dos á dos, tres á tres, etc., las moléculas de una misma sustancia.

Á influencias de este género nos será permitido atribuir la accion modificante ejercida sobre los carburos de hidrógeno por el cloruro zíncico, por ciertos ácidos, en una palabra, por los cuerpos que determinan la condensacion de muchas moléculas en una sola, sin entrar por cuenta propia en combinacion.

No sólo las nociones que preceden indican la naturaleza de las acciones de contacto debidas á influencias químicas, sino tambien permiten estas prever, qué cuerpos serán capaces de ejercer se-

mejantes acciones sobre una sustancia determinada. Serán desde luégo aquellos que ejercen cierta accion sobre cada una de las moléculas puestas en presencia, ó bien aun sobre el producto posible de su combinacion y además los análogos á estos por sus reacciones.

En el caso de los carburos de hidrógeno, los cuerpos modificadores serán aquellos que se combinan con ellos, y los análogos á estos por sus propiedades químicas. Hemos visto, por ejemplo, que el ácido sulfúrico concentrado se combina fácilmente con los carburos y que los modifica á la par; podemos prever desde luégo que los ácidos débiles, análogos á este por su funcion química, pueden ejercer, aun sin combinarse, una accion semejante sobre aquellos mu alterables, tales como la esencia de trementina. De igual modo para las sales metálicas: si admitimos que los ácidos no son otra cosa que sales de hidrógeno, las de óxidos metálicos, análogas á las de este, tales como las de zinc, cobree, etc., deben conducirse de igual modo en ciertas circunstancias. Esto sucede en el caso del cloruro de zinc, que nos es permitido referirle al ácido clorhídrico bajo tantos conceptos.

Hemos expuesto los principios generales que presiden la condensacion de los carburos de hidrógeno; hemos señalado las condiciones que la determinan, y las pruebas apropiadas para establecer la constitucion de los cuerpos condensados; vamos ahora á desarrollar estos principios generales, por su aplicacion á ciertos casos particulares. Elegiremos estos ejemplos entre los carburos, cuya constitucion se ha establecido por pruebas decisivas y rigorosas; y trataré de presentar á la vez los métodos de investigacion que presiden á la síntesis progresiva de las materias orgánicas, y el método crítico que se sigue en la discusion de los resultados obtenidos: estos métodos de investigacion y de crítica son aplicables á los resultados futuros que en el porvenir se realicen, tan bien como á los ya establecidos.

En nuestra exposicion, partiremos de los cuerpos que hemos preparado hasta el dia y en particular del formeno, C^2H^4, el más sencillo de los de hidrógeno. Una vez demostrado que este puede servir para formar metódicamente otros más condensados, de un órden siempre más elevado, los resultados obtenidos con este compuesto pueden hacerse extensivos fácilmente á otros carburos de hidrógeno.

Dado el gas de los pantanos ó formeno, C^2H^4, nos proponemos obtener por su trasformacion la série de carburos que contengan cuatro equivalennfes de carbono, es decir:

el acetileno . . . . C^4H^2
el etileno . . . . C^4H^4
y el hidruro de etileno. . . . . C^4H^6

De esta manera ascenderemos de una série á otra superior, y bastará repetir paso á paso esta marcha para construir grado á grado el conjunto de los compuestos órganicos.

Vamos, pues, á limitarnos á la obtencion de cada uno de estos tres carburos directamententе por medio del formeno, y á producirlos por diferentes métodos.

Se trata de trasformar el formeno en acetileno, el ménos hidrogenado de los tres carburos: hé aquí la fórmula que representa esta trasformacion:

$$2C^2H^4 - C^4H^2 + H^6.$$

Un litro de acetileno contiene tanto carbono como dos litros de formeno, pero hay pérdida de hidrógeno.

Esta condensacion del carbono en el formeno puede conseguirse por el calor, teniendo lugar la eliminacion del hidrógeno, ya directamente y al mismo tiempo, ya á consecuencia de la formacion probable de un compuesto clorado. Tres son los procedimientos que he descubierto y realizado, á saber: 1.° Accion directa del calor; 2.° Accion de la chispa eléctrica; 3.° Formacion de un compuesto clorado que se descompone en seguida. Ensayemos el desarrollo de estos procedimientos.

1.° El calor se aplica directamente; puede hacerse pasar con lentitud una corriente del gas de los pantanos á través de un tubo de porcelana calentado al rojo vivo, el cual comunica con un frasco que contiene protocloruro de cobre, cuyo reactivo en tales condiciones precipita en rojo, atestiguando así la formacion de cierta cantidad de acetileno. Vese que la accion se manifieste á los pocos instantes, y aunque la porcion del formeno que haya atravesado el tubo sea aún muy débil.

2.° Se hace actuar el calor en condiciones más favorables, por medio de la chispa eléctrica. El calor directo, de cualquier manera que se aplique, obra siempre durante cierto tiempo y puede despues dar lugar á fenómenos consecutivos que destruyan los cuerpos formados. La chispa eléctrica, al contrario, no obra mas que

sobre un punto de la masa y durante un tiempo muy corto; las condiciones en las que ejerce su accion se aproximan más á las que son favorables á la produccion de condensaciones, sin complicacion snbsiguiente.

Para realizar la experiencia, se hace pasar por un pequeño globo de vidrio una corriente lenta de formino, miéntras que chispas producidas por un carrete de Ruhmkorff saltan entre dos varillas metálicas colocadas en el interior de aquel; el gas saliente está cargado de acetileno y precipita inmediata y abundantemente el reactivo cuproso. Hé apuí la experiencia hecha á vuestra vista.

Detengámosnos un momento sobre esta accion producida por la chispa eléctrica.

En general, la accion química de la electricidad puede ejercerse de dos maneras: por chispas, como acabamos de verlo aquí, ó por una corriente electrolítica. La chispa obra sobre todo por su temperatura; es esencialmente un manantial de calor que provoca, segun los casos, combinaciones ó descomposiciones. Sin embargo, no es completamente idéntica á la del calor, pues da lugar al mismo tiempo á cierta polarizacion de las sustancias resultantes por su intervencion. Esto se demuestra por un experimento debido á Perrot, y que consiste en hacer pasar por un aparato análogo al anterior, vapor de agua: una pequeñísima cantidad de este vapor se descompone por la electricidad en oxígeno é hidrógeno, más los dos gases separados no se distribuyen igualmente alrededor de los polos; uno de ellos está rodeado de una atmósfera más rica en hidrógeno; el otro, de otra en que domina el oxígeno.

Sea como quiera, la trasformacion del gas de los pantanos en acetileno puede realizarse, no sólo por la chispa eléctrica, sino tambien por el calor solo, lo cual pone fuera de duda el papel del calórico en esta condensacion.

3.° En los dos casos precedentes el exceso de hidrógeno del formeno, con relacion al acetileno, se encuentra separado por una accion directa del calor y sin el concurso de este agente; pero es evidente que será preferible determinar de antemano la eliminacion de aquel con el auxilio de un agente químico,

$$C^2H^4 - H^3 = C^2H,$$

despues de provocar por una segunda reaccion la condensacion de dos moléculas en una sola:

$$2C^2H = C^4H^2.$$

El primer efecto puede alcanzarse con el auxilio del cloro; se hace actuar este elemento sobre el gas de los pantanos en condiciones convenientes y de tal manera que el cloro sustraiga tres equivalentes de hidrógeno, y pase á ocupar el lugar de estos, resultando el formeno triclorado, C^2HCl^3, vulgarmente llamado cloroformo.

$$C^2H^4 + Cl^6 = C^2HCl^3 + 3HCl.$$

Este contiene el carbono y el hidrógeno bajo una condensacion mitad menor, C^2H, pero en iguales proporciones que el acetileno; es, pues, más apto que el formeno para dar al estado naciente un carburo condensado, y será bastante someterle á la influencia del calor para conseguirlo y separar al mismo tiempo el cloro que entra en su composicion.

Para obtener este doble resultado, se hace pasar una corriente de vapor de cloroformo á traves de un tubo largo de vidrio verde, calentado en un hornillo de análisis orgánicas, y que contenga torneaduras de cobre ó mejor este pulverizado, tal como se le prepara por la reduccion del óxido de cobre por el hidrógeno.

En estas condiciones el cloroformo se descompone y produce el acetileno

$$2C^2HCl^3 + 12Cu = C^4H^2 + 6Cu^2Cl.$$

Veis en efecto que el gas á la salida del aparato precipita abundantemente la solucion de protocloruro de cobre amoniacal, con formacion de acetiluro cuproso.

Si ha de obtenerse completo éxito en esta experiencia, es necesario que la temperatura sea suficiente para que el cobre se apodere por completo del cloro del compuesto orgánico, sin que se formen subcloruros de carbono cristalizados que alteran la reaccion.

Esta eliminacion preliminar del hidrógeno, realizada mediante el cloro, de manera que el compuesto clorado que sirve de intermediario, tenga el carbono y el hidrógeno en las porporciones que correspondan al carburo condensado que se vá á obtener, constituye un procedimiento muy general é interesante. Tendremos ocasion de volver á ocuparnos de él.

Por estos diversos métodos el gas de los pantanos puede trasformarse en otro dos veces más condensado, el acetileno; vamos ahora á demostrar que esta condensacion da nacimiento á un ver-

dadero compuesto unitario capaz de reproducir todos los cuerpos que contengan cuatro equivalentes de carbono.

En efecto, tratando este acetileno por el hidrógeno naciente y en las condiciones que hemos indicado precedentemente (págs. 71 y 74), produce desde luégo etileno, C^4H^4, paso primero en este nuevo órden de metamorfosis. Basta combinar de seguida el etileno con el bromo y reemplazar este por el hidrógeno (V. pág. 82) para obtener el hidruro de etileno C^4H^6; y siguiendo esta marcha pueden reproducirse todos los carburos con cuatro equivalentes de carbono, partiendo del primero condensado que hemos aprendido á preparar por medio del gas de los pantanos.

Una observacion importante es aquí oportuna: produciéndose con el formeno, C^2H^4, el carburo homólogo, C^4H^6, hemos dado una solucion al problema general de la síntesis, tan exacta como elegante, y á la cual pueden ser reducidas todas las demas; trasformar un cuerpo, un carburo en particular, en su homólogo.

Añadiré, para completar la demostracion, que los carburos precedentes nos permiten obtener con facilidad

el alcohol	$C^4H^6O^2$
el aldehido	$C^4H^4O^2$
el ácido acético	$C^4H^4O^4$
— oxálico	$C^4H^2O^8$ etc.;

en una palabra, toda una série de cuerpos bien caracterizados, que se sabe contienen cuatro equivalentes de carbono, y que derivan en definitiva del acetileno, es decir, del formeno. Queda, pues, establecido de una manera incuestionable que el gas que se obtiene por la condensacion del formeno es un verdadero compuesto unitario idéntico y no isómero con el acetileno.

LECCION DÉCIMANOVENA.

CONDENSACION DIRECTA DE LOS CARBUROS.—TRASFORMACION DEL GAS DE LOS PANTANOS EN CARBUROS DOS VECES MÁS CONDENSADOS.

(Continuacion.)

Sumario.—Trasformacion del gas de los pantanos en etileno bajo la influencia del estado naciente.—Experiencias.—Este engendra su hidruro, carburo homólogo al formeno y los principales cuerpos con cuatro equivalentes de carbono.

Trasformacion del gas de los pantanos en hidruro de etileno.—Los resultados no son aún demostrativos.—Produccion del metilo, carburo dos veces más condensado é isomérico con el hidruro de etileno, por medio del formeno.—Otro carburo designado con el mismo nombre y obtenido en la electrolisis de los acetatos.

Generalidades sobre la electrolisis de los ácidos orgánicos.—Electrolisis de los acetatos.

El metilo de los acetatos, ¿es idéntico con el hidruro de etileno?—Comparacion de los derivados clorados.—Lo que queda por hacer.

Dejamos sentado que los tres carburos que contienen cuatro equivalentes de carbono, es decir, el acetileno, etileno é hidruro de etileno, pueden prepararse por medio de uno de ellos, obtenido á su vez por condensacion del formeno; hemos resuelto rigorosamente el triple problema de su formacion, problema que de antemano nos habíamos propuesto. Sin embargo, me parece útil demostrar de una manera directa su produccion por medio del formeno para cada uno de estos carburos, porque los procedimientos que permiten realizarla presentan en general gran interes á causa de las nociones nuevas y generales sobre las en que cada uno se funda.

Veamos, pues, sucesivamente cómo podemos obtener el etileno, C^4H^4, y su hidruro, C^4H^6, sin pasar por el acetileno.

La trasformacion que se trata de efectuar puede representarse por la siguiente relacion:

$$2C^2H^4 = C^4H^4 + H^4.$$

Dos moléculas de formeno suministran su carbono á otra de etileno, hallándose eliminada la mitad del hidrógeno.

Vamos desde luégo á recurrir á la accion del calor: á la verdad, esta influencia no puede ejercerse sobre el carburo libre, porque el etileno resiste ménos que el formeno dicha accion; mas obtendremos el resultado apetecido haciendo intervenir las condiciones del

estado naciente, es decir, el tercer método de condensacion que hemos expuesto.

En general, siempre que el formeno se origina á una temperatura suficientemente baja para que pueda existir el etileno, una porcion de aquel se condensa y trasforma en este. Pasemos revista á algunas de las reacciones en que el formeno se desarrolla, y vamos á demostrar la formacion simultánea del etileno.

Hemos visto cómo el ácido sulfhídrico, mezclado con vapores de sulfuro de carbono y dirigido sobre torneaduras de cobre metálico calentadas á una temperatura inferior al rojo sombra, se trasforma en formeno:

$$C^2S^4 + 2H^2S^2 + 16Cu = C^2H^4 + 8Cu^2S.$$

Estas condiciones están conformes con las que acabamos de indicar como favorables para la formacion del etileno. La experiencia confirma nuestra prevision, pues que en estas circunstancias una décima parte del formeno producido se condensa en etileno.

De igual modo, descomponiendo el formiato de barita á una temperatura que no llegue al rojo vivo, hemos obtenido formeno; luego en esta circunstancia puede reconocerse igualmente que una porcion notable de este carburo se condensa al estado naciente y se trasforma en gas etileno, experiencia interesante porque establece la produccion de este por medio del óxido de carbono. Voy á realizarla á vuestra vista. Hé aquí una retorta que contiene de 200 á 300 gramos de formiato de barita: se la calienta por medio de algunos carbones; el gas que se desprende atraviesa primero un frasco vacío, enfriado y con destino á la condensacion del agua y algunos aceites empireumáticos; despues pasa á una probeta que contiene una veintena de gramos de bromo, colocado sobre una capa de agua; y por último, á un tercer frasco que contiene una solucion de potasa y sosa destinada á retener los vapores de bromo arrastrados por la corriente gaseosa. En este aparato el etileno es absorbido por el bromo, con el cual se combina dando un bromuro poco volátil á la temperatura ordinaria y que queda en la probeta

$$C^4H^4 + Br^2 = C^4H^4Br^2.$$

Terminada la experiencia, se introduce en aquella una pequeña cantidad de legía alcalina para sustraer el exceso de bromo, y queda, como veis, un líquido pesado más denso que el agua, casi incoloro y constituido en su mayor parte por bromuro de eti-

leno, volátil á 131°. Este cuerpo puede aislarse y ser purificado por destilacion.

El bromuro de etileno obtenido con los formiatos es posible calentarle de seguida en un tubo cerrado con ioduro de potasio, cobre y agua, y da de este modo etileno casi puro, C^4H^4. Debe analizársele y someterle á nuevas pruebas apropiadas para comprobar su naturaleza.

De esta manera sabemos preparar el etileno por la condensacion del formeno naciente obtenido en la destilacion de los formiatos; estos pueden producirse por medio del ácido carbónico, de manera que la experiencia precedente establece de una manera positiva la trasformacion del ácido carbónico en etileno y en alcohol. Yo he realizado, en efecto, esta série de metamorfosis.

Citemos un ejemplo aún, de la condensacion del formeno naciente en etileno. Sabeis que los acetatos destilados en presencia de los álcalis hidratados dan orígen al gas de los pantanos, método de prepararle generalmente seguido: se produce á una temperatura no muy elevada, porque la reaccion empieza entre 300 y 400°. Hé aquí formeno naciente: debe suministrar gas oleificante, y en efecto, asi sucede. Mas en este caso se forma una cantidad mucho menor que en los precedentes, porque se desprende acompañado de una cantidad notable de carburos más condensados; ocurren aquí fenómenos de condensacion simultánea sobre los que volveré á insistir de nuevo, siendo la del etileno un caso particular.

Sea como quiera, véase cómo el etileno, ó más exactamente un carburo C^4H^4, puede obtenerse, mediante diversos métodos, del formeno.

Hemos admitido hasta aquí sin discusion, por la comodidad del lenguaje, que este carburo es idéntico al etileno; vamos ahora á demostrar que realmente es así y que es capaz de engendrar todos los cuerpos que contengan cuatro equivalentes de carbono.

Empecemos por establecer la produccion del carburo C^4H^6, es decir, del hidruro de etileno. Hemos obtenido hace poco el bromuro $C^4H^4Br^2$; bajo esta forma es como el etileno puede ser separado de los otros gases con los que está mezclado; luégo este, por métodos ya indicados, puede cambiarse en dicho hidruro C^4H^6. En efecto, he demostrado experimentalmente la formacion de este carburo por medio del etileno derivado de los formiatos y del de-

rivado del sulfuro de carbono; hé aquí, pues, una vez más trasformado el formeno C^2H^4 en su homólogo C^4H^6.

No es sólo este compuesto de igual condensacion el que se obtiene mediante el etileno derivado de los orígenes antedichos. Despues de haber regenerado en sustancia sucesivamente por medio del bromuro de etileno suministrado por el sulfuro de carbono ó del bromuro que deriva del ácido fórmico, hago experimentar al que proviene de cada una de estas dos fuentes diversas trasformaciones. Por la accion del ácido sulfúrico sobre cada uno de estos gases he obtenido el ácido etilsulfúrico; con este el etilsulfato de barita cristalizado; con esta sal, el éter benzóico; con este éter, el alcohol, etc.; en una palabra, he obtenido por medio del etileno engendrado por el formeno naciente y de las dos fuentes dichas, toda una série de cuerpos definidos, característicos y bien conocidos por contener cuatro equivalentes de carbono. Resulta de estas pruebas que dicho gas es realmente etileno, es decir, un carburo unitario capaz de producir todos los cuerpos en que el carbono exista en igual grado de condensacion.

Vengamos ahora al tercer problema que nos hemos propuesto, ó mejor, estudiemos especialmente la trasformacion del formeno, C^2H^4, en hidruro de etileno, C^4H^6; esta es la directa de un carburo en su homólogo. La reaccion que se trata de realizar es la siguiente:

$$2C^2H^4 = C^4H^6 + H^2.$$

El carbono se condensa en tanto se elimina una cuarta parte del hidrógeno.

Se puede preparar, en efecto, por medio del formeno un carburo de la fórmula C^4H^6, sin necesidad de pasar por el acetileno ó el etileno. Sin embargo, el carburo que se obtiene por los procedimientos que van á ser expuestos no está suficientemente estudiado ni sometido á las pruebas demostrativas que el acetileno ó etileno derivados del mismo; por esto es por lo que su identidad con el hidruro de etileno y su constitucion unitaria permanecen hasta cierto punto dudosas. Por lo demas, esta incertidumbre será para nosotros motivo de una discusion muy interesante y destinada á establecer por qué pruebas podrá ser fijada la constitucion de un carburo nuevo.

Para trasformar el gas de los pantanos, C^2H^4, en un carburo, C^4H^6, es necesario quitarle desde luégo una cuarta parte de su hidrógeno; parece, segun esto, que deberia obtenerse un carburo,

C^2H^3, que contuviese bajo el mismo volúmen el mismo peso de carbono que él. Mas ninguno contiene un número impar de equivalentes de hidrógeno: el C^2H^3 no constituye excepcion; se dobla al estado naciente, y su condensacion produce el carburo buscado, ó sea C^4H^6, conteniendo bajo el mismo volúmen dos veces tanto carbono como el formeno. Dos métodos conducen al resultado que se busca: en el uno procede del gas de los pantanos libre; en el otro del mismo al estado naciente.

Empecemos por el formeno libre: mediante la accion del cloro le sustraeremos el equivalente de hidrógeno que es necesario separar, conforme al principio señalado al producir el acetileno. De aquí resulta el éter metilclorhidrico, C^2H^3Cl, y despues el cloro por una nueva reaccion.

La produccion del éter metilclorhídrico por medio del gas de los pantanos se ha desarrollado ya; este éter no pierde sino con dificultad su cloro; así prefiérese reemplazar el cloro por el iodo, más fácil de eliminar. Para este fin se trata el éter clorhídrico por el ioduro potásico en vaso cerrado y á 150°; al cabo de algunas horas se trasforma en éter metiliodhídrico

$$C^2H^3Cl + KI = C^2H^3I + KCl.$$

Este compuesto iodado, tratado por el zinc metálico en condiciones determinadas por Frankland, produce el ioduro de zinc y un carburo de hidrógeno

$$C^2H^3I + Zn = ZnI + C^2H^3.$$

El carburo C^2H^3 es el *metilo*, radical hipotético de la série metílica; mas su carbono está dos veces más condensado que en el gas de los pantanos, de tal modo, que su fórmula verdadera, correspondiente á cuatro volúmenes es, C^4H^6.

Ahora se trata de saber si el cuerpo así obtenido, es decir, el metilo, es idéntico al hidruro de etileno, C^4H^6, si constituye un principio unitario capaz de reproducir todos los cuerpos que contienen cuatro equivalentes de carbono, ó bien si forma solamente un isómero, es decir, un principio secundario, una especie de dimetilo $C^4H^6 = (C^2H^3)^2$ susceptible de engendrar de preferencia los mismos derivados que el formeno, cuerpos todos con dos equivalentes de carbono. Ninguna experiencia se ha llevado á cabo con este objeto; la discusion relativa al metilo, está aún

sin realizar para el carburo derivado del éter metiliodhídrico, ó sea del formeno.

Sin embargo, existe una discusion análoga, empezada en estos últimos años para el estudio de otro carburo confundido en general con el metilo de Frankland, si bien de orígen diferente y que puede en rigor no ser mas que su isómero. Este otro cuerpo ha sido más estudiado que el que se deriva del formeno; aquel proviene de la descomposicion de los acetatos, es decir, que su orígen puede referirse, sino al gas de los pantanos libre, sí al ménos al mismo en estado naciente.

Este último punto pide precisarse; hemos visto que la descomposicion del ácido acético ó de los acetatos produce formeno y ácido carbónico:

$$C^4H^4O^4 = C^2H^4 + C^2O^4.$$

Además, en ciertas condiciones que vamos á indicar, el desdoblamiento del ácido acético se efectúa de diferente modo, y se obtiene el carburo C^2H^3, conforme á una ecuacion análoga:

$$C^4H^4O^4 = C^2H^3 + H + C^2O^4$$

Vese inmediatamente cómo este carburo puede derivarse del formeno naciente; su fórmula está aquí representada por C^2H^3; pero es necesario doblarla, conforme á lo dicho más arriba. Se ha admitido hasta aquí, que el metilo de los acetatos es idéntico con el del éter metiliodhídrico, lo que es verosímil, pero no se ha demostrado. Por lo demas, esta demostracion puede en rigor suprimirse en la investigacion sintética que nos hemos propuesto. Se puede, en efecto, obtener fácilmente el ácido acético partiendo del formeno. Hé aquí en dos palabras mediante qué reacciones el formeno engendra el éter metilclorhídrico, C^2H^3Cl; este, tratado por el cianuro potásico, produce el éter metilcianhídrico, C^2H^3Cy y cloruro potásico.

$$CHCl + KCy = C^2H^3Cy + KCl.$$

Este segundo éter, tratado á su vez por la potasa, se desdobla en ácido acético y en amoniaco segun las fórmulas

$$C^2H^3Cy = C^4H^3N,$$
$$C^4H^3N + 2H^2O^2 = C^4H^4O^4 + NH^3.$$

En definitiva, tomando el ácido acético en lugar del formeno para preparar directamente el carburo C^4H^6, no hemos hecho más

que pasar por una série un poco larga de reacciones intermedias.

En la descomposicion de los acetatos por la pila es en la que se produce el nuevo gas isómero ó idéntico con el hidruro de etileno; mas ántes de detallar la preparacion de este cuerpo y sus propiedades, me parece útil exponer algunas nociones generales sobre la electrolisis de los ácidos orgánicos; esta cuestion por sí sola tiene grande interes.

Para comprender los fenómenos que resultan de la electrolisis de las sales orgánicas y de los acetatos en particular, veamos ántes lo que pasa en la de los ácidos y sales minerales. Sea un cuerpo binario, el ácido clorhídrico; bajo la influencia de la corriente voltáica se descompone, el hidrógeno se dirige al polo negativo, el cloro al positivo y los dos se desprenden en volúmenes iguales

$$HCl = H + Cl.$$

Este es el caso más claro de electrolisis, resolucion de un compuesto binario en sus elementos.

En vez de este ácido, valgámosnos ahora de otro más complicado, del sulfúrico monohidratado, por ejemplo: las cosas suceden de un modo análogo. El ácido sulfúrico SO^3HO (1), siendo descompuesto, el hidrógeno se dirige al polo negativo, y los demas elementos, es decir, SO^4, al otro polo; pero en vez de tenerse un agrupamiento complejo, se observan sólo los elementos producidos por su descomposicion, ó sea el oxígeno O, que se desprende, y el ácido sulfúrico SO^3 que permanece disuelto

$$SO^3HO = (H) + (SO^4) = (H) + (SO^3 + O).$$

Si en lugar del ácido sulfúrico se tratase de sus sales, la descomposicion es completamente análoga; pero se presentan dos casos, segun que el metal de la sal descompone el agua en frio ó no tiene esta propiedad. Se trata del sulfato de potasa, por ejemplo; el potasio se dirige al polo negativo, y el ácido y el oxígeno al positivo; mas el metal descompone el agua, por lo que en el polo negativo se encuentra tambien hidrógeno producido por la accion secundaria. En definitiva, con una sal alcalina, los productos que aparecen en los dos polos son precisamente los mismos en cuanto á su naturaleza, como si el ácido solo hubiese sido descompuesto. Al contrario, si el metal de la sal no descompone el agua en frio y

(1) Empleamos aquí la notacion usada en Química mineral.

se opera convenientemente, el metal se deposita sobre el polo negativo, sin que se produzca allí desprendimiento alguno gaseoso, miéntras que el ácido y el oxígeno se dirigen hácia el otro polo. Esto es lo que acontece con el sulfato de cobre, por ejemplo, al ménos al iniciarse la electrolisis.

Apliquemos ahora estas nociones generales á la electrolisis de los ácidos orgánicos, ó más bien á sus sales alcalinas, lo que viene á ser lo mismo en la práctica.

Electrolicemos el ácido acético $C^4H^4O^4$ (ó un acetato alcalino): un equivalente de hidrógeno se dirigirá á un polo, como precedentemente, miéntras que el resto del sistema, es decir, $C^4H^3O^4$, marchará hácia el otro polo. Este agrupamiento, $C^4H^3O^4$, que equivale á SO^4, es igualmente inestable, y se separa en dos grupos nuevos, precisamente como el SO^4; pero aquí hay una diferencia capital, pues que el oxígeno naciente se encuentra en presencia de una materia combustible, la quema y se trasforma en ácido carbónico; de donde resulta una mezcla de dicho ácido, C^2O^4, y de carburo de hidrógeno, C^2H^3, ó, con más exactitud, C^4H^6, anunciada anteriormente:

$$C^4H^4O^4 = (H) + (C^4H^3O^4)$$
$$2C^4H^3O^4 = 2C^2O^4 + C^4H^6.$$

Estos resultados capitales, relativos á la electrolisis del ácido acético, ó mejor, de un acetato alcalino, se fijaron hace diez y ocho años por los trabajos de Kolbe. En general, segun este sabio, los óxidos con cuatro equivalentes de oxígeno se fraccionan de la manera siguiente: un equivalente de hidrógeno se dirige al polo negativo y el resto de la molécula al otro polo, donde á su vez se fracciona en ácido carbónico y carburo de hidrógeno.

Una descomposicion análoga es aplicable á los ácidos bibásicos que contienen ocho equivalentes de oxígeno, como acaba de demostrarlo Kekulé, y segun podia preverse de la electrolisis del ácido sulfúrico, el cual es en realidad un ácido bibásico correspondiente á la fórmula $S^2H^2O^8$.

Sea un ácido bibásico orgánico: el succínico $C^8H^6O^8$, por ejemplo, para prever el resultado, basta recordar que los hechos y los razonamientos que preceden hacen relacion á la cantidad de ácido que satura un equivalente de base. Esta cantidad desprende en el momento de la electrolisis un equivalente de hidrógeno; es necesario, pues, en el caso actual dividir la fórmula del ácido por dos,

para referirla á la misma unidad que anteriormente, ó bien duplicar todos los resultados, que es lo mismo. En uno de los polos tendremos, pues, en lugar de un equivalente de H, dos, H^2; al otro polo el grupo $C^8H^4O^8$. Este último, no siendo estable, se desdobla en ácido carbónico y en gas oleificante, es decir, $2C^2O^4$ y C^4H^4

$$C^8H^6O^8 = (H^2) + (C^8H^4O^8)$$
$$C^8H^4O^8 = 2C^2O^4 + C^4H^4.$$

Lo que acabamos de decir de estos ácidos es aplicable á sus sales, y en particular á las alcalinas; el desdoblamiento es más claro en estas últimas, por facilitar la presencia de un álcali en el líquido la formacion del ácido carbónico.

Retrocedamos á la electrolisis del ácido acético, que nos interesa más de cerca, y expongamos por qué procedimientos puede realizarse prácticamente.

Se ejecuta dicha experiencia por medio del siguiente aparato: un vaso poroso, semejante al empleado en las pilas, pero cerrado en su parte superior por un tapon de corcho; el tapon se le atraviesa por una varilla metálica que lleva una lámina de platino destinada á servir de electrodo; el mismo tapon lleva un tubo destinado al desprendimiento de los gases producidos.

Dispuesto así dicho váso, se introduce en otro de vidrio cilíndrico, al lado de otra lámina de platino que constituye el segundo electrodo. Se llenan los dos vasos con el líquido que se ha de descomponer, es decir, con el acetato de potasa en solucion muy concentrada. Luégo se pone el electrodo interior en comunicacion con el polo positivo, el exterior con el negativo de una pila formada por cuatro ó seis elementos de Bunsen. Con el aparato así dispuesto sólo se recoge el gas reunido sobre uno de los electrodos; si se quiere recoger los dos, podrian emplearse, ó dos vasos de tierra porosa, ó más sencillamente, dos tubos de vidrio verticales, abiertos por su parte inferior y cerrados por la superior con un tapon, el cual debe á su vez estar atravesado por una varilla metálica que lleve un electrodo de platino, y por un tubo destinado á recoger el gas al exterior. Finalmente, los dos tubos así dispuestos, llevando cada uno un electrodo, ó sea un polo, se colocan el uno al lado del otro en la solucion que se somete al ensayo. Este segundo aparato presenta sobre el primero ventajas de muchos géneros: por una parte se ve mejor lo que pasa en el interior, y por otra la resistencia al paso de la corriente es menor, por existir co-

municacion entre los dos electrodos, con el auxilio del líquido interpuesto que penetra directamente en las aberturas inferiores de los tubos.

En todos los casos la reaccion debe conducirse lentamente, sin cuyo cuidado pueden formarse productos secundarios, en razon al cambio de composicion verificado en el líquido que rodea los polos; es indispensable que este tenga tiempo de mezclarse con el resto, á medida que vaya verificándose aquella. La pila productora de la electrolisis tendrá grande superficie y tension apénas superior á la que es indispensable para que la corriente pueda atravesar la columna líquida.

En el caso del acetato de potasa, el gas que se desprende en el polo positivo está formado, como podeis verlo, de ácido carbónico y metilo en la proporcion siguiente: dos volúmenes del primero y un volúmen del segundo:

$$2C^4H^4O^4 = \begin{cases} 2C^2O^4 + C^4H^6 & \text{polo positivo;} \\ H^2 & \text{» negativo.} \end{cases}$$

Tratado por la potasa, disminuye, en efecto, los dos tercios de su volúmen, y el residuo es metilo puro; hé aquí este gas: arde con una llama medianamente brillante, como sucede en general con los carburos que tienen más equivalentes de hidrógeno que de carbono.

El gas así obtenido tiene la composicion del hidruro de etileno; se trata ahora de saber si estos dos carburos, es decir, el metilo y el hidruro de etileno son idénticos ó simplemente isoméricos. La cuestion no está aún resuelta de una manera satisfactoria, aunque ya se haya discutido sobre ello. En efecto, el gas obtenido por la electrolisis de los acetatos ha sido estudiado hace poco por Monsieur Schorlemmer; este químico le ha tratado por el cloro, y ha examinado los productos de la sustitucion obtenidos. Las reacciones y manipulaciones son, por otra parte, los mismos que los indicados para el formeno. Por este procedimiento pueden prepararse dos productos: el metilo monoclorado, C^4H^5Cl,

$$C^4H^6 + Cl^2 = HCl + C^4H^5Cl,$$

y el biclorado, $C^4H^4Cl^2$,

$$C^4H^6 + Cl^4 = 2HCl + C^4H^4Cl^2.$$

En ellos se conserva la condensacion del metilo y si se los com-

para á los derivados del hidruro de etileno, se observa que la fórmula del primero es idéntica con la del éter clorhídrico y la del segundo con la del mismo éter clorado. No sólo las fórmulas son las mismas, sino que las propiedades físicas se confunden. El éter clorhídrico y el metilo clorado, por ejemplo, tienen el mismo olor é igual punto de ebullicion, 11°: lo mismo sucede con el metilo biclorado comparado con el éter clorhídrico clorado. Schorlemmer considera esta semejanza como suficiente para deducir de ella la identidad de estos cuerpos, y por consecuencia identificar el uno con el otro.

La cosa es bastante verosímil; sin embargo, las pruebas no me parecen suficientes para una demostracion rigorosa. En efecto; hemos dicho anteriormente que los compuestos clorados no son decisivos bajo este punto de vista; hemos visto, por ejemplo, que los éteres etilacéticos clorados, metilpropiónicos clorados y propilfórnicos clorados, presentan las mismas fórmulas y gozan de iguales propiedades físicas, tales como la densidad, punto de ebullicion, etcétera, y sin embargo, no son idénticos, distinguiéndose por sus desdoblamientos; igual acontece con los derivados clorados de los tres cuerpos, propilamina, metiletilamina, trimetilamina que se representan por una misma fórmula, C^6H^9N, y caracterizados por igual funcion, y por último, dotados sensiblemente del mismo punto de ebullicion. Para llegar á la certidumbre sería necesario dirigir las investigaciones sobre los derivados del pretendido metilo, de manera que se obtuviesen con sus compuestos clorados, ya los cuerpos que contengan solo dos equivalentes de carbono, lo que se conseguirá si este carburo es unitario, ya los que dos solamente, lo que sucederá si es secundario. Es necesario, por ejemplo, trasformarle en ácido etilsulfúrico, lo que podrá conseguirse tratándole por una mezcla de ácido sulfúrico y sulfato de plata, despues obtener el etilsulfato de barita cristalizado, cambiarle en éter benzóico ú otro, despues en alcohol, tambien si se cree necesario, el aldehido y el ácido acético, sometiendo á un análisis delicado y á un estudio completo alguno de estos compuestos característicos. Entonces solamente podrán deducirse conclusiones ciertas sobre el valor exacto del método de condensacion que ha trasformado el formeno en un carburo C^4H^6, y saber, si es preciso, concederle la aceptacion y certidumbre que á los métodos con cuyo auxilio hemos metamorfoseado este mismo en acetileno y etileno.

LECCION VIGÉSIMA.

CONDENSACION DIRECTA DE LOS CARBUROS.—TRASFORMACION DEL GAS DE LOS PANTANOS EN CARBUROS QUE CONTENGAN CUATRO EQUIVALENTES DE CARBONO.

Sumario.—Condensaciones ulteriores de los carburos que contienen cuatro equivalentes de carbono.

Condensacion del acetileno por el cloruro de zinc,—por el ácido sulfúrico,—condensacion probable del acetileno en benzina.

Condensacion del etileno.—Aceites de vino.

Condensacion metódica del hidruro de etileno.—Lo que queda por demostrar.

Produccion directa de la benzina por medio del gas de los pantanos libre ó naciente.—Pruebas de este resultado por la nitrobenzina, la anilina y sus materias colorantes.

La benzina es un compuesto unitario.—Fenol.—Ácido benzóico, etcétera.—Falta trasformarla en carburos más hidrogenados y en sus derivados.—La benzina cambiada en carburos más condensados.

Condensacion del libre ó naciente en naftalina.—Experiencias.—Constitucion unitaria de la naftalina; su transformacion en ácido phtálico, aldehido benzóico, benzina, etc.

Condensaciones indefinidas del formeno.

Hemos preparado hasta aquí, por medio del formeno. . . C^2H^4 por diversos métodos, tres carburos que contienen cuatro equivalentes de carbono,

el acetileno. . . . . C^4H^2
el etileno. . . . . C^4H^4
y por último, otro isomérico ó idéntico con el hidruro de etileno. . . . . C^4H^6

Hemos demostrado que en los dos primeros, á lo ménos, la condensacion es definitiva, puesto que pueden reproducir todos los cuerpos que contengan cuatro equivalentes de carbono.

Los métodos de condensacion aplicados hasta aquí lo han sido en circunstancias extremas en cierto modo, porque el formeno, C^2H^4, es un cuerpo muy estable, condensándose ha dado origen á dos carburos que son muy estables tambien; los unos resisten más la accion del calor; los otros ménos que él. En razon á estas circunstancias, obtenidos se caracterizan mejor; los métodos aparecen aquí en toda su sencillez. Al contrario, á medida que se llega

á carburos más condensados, estos son ménos estables, se prestan más fácilmente á reacciones secundarias y á condensaciones nuevas. Esta complejidad mayor, al mismo tiempo que hace los efectos de la condensacion más fáciles de producir y los recursos de la síntesis más variados, aumenta al mismo tiempo la dificultad de las discusiones relativas á la verdadera constitucion de los cuerpos obtenidos y á la comparacion de su estado molecular con el de los compuestos naturales ó de sus derivados inmediatos.

Los carburos que acabamos de obtener no representan más que el primer órden en las condensaciones diversas que pueden realizarse por medio del formeno. Es posible, en efecto, ir más allá, siguiendo dos caminos diferentes:

1.° Podemos actuar directamente sobre el gas de los pantanos, descomponerle en condiciones diferentes á las utilizadas hasta aquí, lo que nos conducirá á obtener carburos con más de cuatro equivalentes de carbono.

2.° Podemos partir de los tres carburos que acabamos de formar; y trasformar metódicamente cada uno de ellos en otros más condensados.

Empecemos por el primer género de metamorfosis, con el fin de apurar las consecuencias de nuestras primeras síntesis; este es un punto muy interesante, pero cuya exposicion debe hacerse con mucha reserva. Porque es nuevo, poco estudiado, conduce aún á un número de resultados muy restringido y cuya discusion es insuficiente; mas su importancia es extremada, como punto de partida para investigaciones futuras, y es por lo que creo necesario fijar los hechos observados, por incompleto que sea hasta el presente su conocimiento.

Examinemos de qué manera pueden trasformarse directamente en carburos más condensados los tres ya obtenidos: el acetileno, etileno é hidruro de etileno.

Tomemos primero el acetileno. Este carburo libre puede desde luégo cambiarse en carburos más condensados bajo diversas influencias, particularmente con el auxilio de agentes de contacto de los que hemos mencionado anteriormente.

Así, por ejemplo, calentándole hasta 200° por veinticuatro horas en un tubo cerrado en presencia del cloruro zincico, he obtenido carburos muy condensados de apariencia bituminosa, análogos á la brea de ulla y que tienen probablemente cierta semejanza con este cuerpo. Estos carburos no han sido estudiados espe-

cialmente, mas su grado de volatilidad da derecho á admitir que contienen 60 ú 80 equivalentes de carbono. El acetileno ha experimentado, pues, una condensacion considerable fuera de su formacion; falta preguntarnos ¿los carburos acetílicos condensados, pueden engendrar derivados con 60 ú 80 equivalentes de carbono, con igual razon que estos mismos carburos? Este punto exige nuevas investigaciones.

El acetileno naciente puede igualmente condensarse bajo ciertas influencias, tal como la del ácido sulfúrico y del cloruro zíncico. Tomemos el primero y estas son las condiciones en que reacciona. Se hace absorber cierta cantidad de acetileno al ácido sulfúrico monohidratado; pero en vez de añadir al momento agua á este líquido, como lo hacemos para preparar el alcohol acetílico, se espera algunos dias ó algunas semanas ántes de hacer esta adicion Pasado este tiempo y dilatado en ella, deja depositar una sustancia breosa, análoga á la que produce el cloruro de zinc reacccionando sobre el acetileno libre y formando á la par que otros muchos derivados condensados suyos. El punto da ebullicion de estos hidrocarburos está próximo al rojo sombra, de lo que resulta que estos cuerpos deben encontrarse quince, veinte ó treinta veces más condensados que aquel. Se obtienen igualmente productos condensados y bituminosos, haciendo reaccionar ácido sulfúrico ó cloruro de zinc sobre el alcohol acetílico.

Hé aquí, pues, un grupo de carburos condensados que derivan del acetileno y que pueden, á no dudarlo, ser á su vez orígen de nuevas condensaciones, es decir, de carburos nuevos, cuyo carbono será múltiple del suyo.

Hay un caso de condensacion del acetileno naciente muy notable y que merece exámen particular, bien que la demostracion sea más verosímil que rigorosamente establecida, esta es la del acetileno en benzina. Entre la fórmula del acetileno, C^4H^2 y la de la benzina $C^{12}H^6$, es decir, entre el peso de los dos cuerpos referidos al estado gaseoso é igual volúmen, existe una relacion muy sencilla; la segunda fórmula es triple de la primera:

$$3C^4H^2 = C^{12}H^6.$$

Esta relacion no es posible más que en las fórmulas de los dos cuerpos; sin embargo, puede admitirse que en ciertas circunstancias que voy á hacer constar, el acetileno naciente se trasforma realmente en benzina. Hélas aquí.

Hemos visto anteriormente (pág. 208) que haciendo pasar una corriente de vapor del formeno triclorado (cloroformo), C^2HCl^3, por cobre calentado al rojo, el cloro es absorbido y se origina el acetileno; repitamos esta experiencia con el formeno tribromado (bromoformo), C^2HBr^3, y obtendremos benzina. Estamos, pues, autorizados para creer que tres moléculas de acetileno naciente pueden condensarse en una de benzina; la benzina será, en este caso, triacetileno. Tambien podria explicarse de igual manera la formacion de benzina que he observado en la descomposicion del ácido acético y en la del alcohol sometido á la temperatura del rojo, pero volveré á insistir sobre estos hechos bajo un punto de vista más general; por el momento me limito á señalar estas relaciones, tanto de fórmula cuanto de orígen, entre el acetileno y la benzina.

Acabo de llamar vuestra atencion sobre la condensacion del acetileno; la historia del etileno presenta resultados no ménos interesantes. En efecto, se puede igualmente trasformar este carburo en diversos compuestos más condensados, cuya existencia es cierta, bien que hasta aquí no hayan sido mejor estudiados que los originados por el primero. Los carburos condensados que de él se derivan se obtienen, en particular, del etileno naciente.

Tomemos el ácido etilsulfúrico, combinacion del etileno y el ácido sulfúrico, que puede obtenerse directamente; sometido á la accion del calor, da etileno naciente y otros diversos productos de su descomposicion; con estos es con los que se preparan los carburos condensados; en efecto, se obtiene por la destilacion una sustancia designada con el nombre de *aceite pesado de vino*, ya condensada y que sirve para obtener otros cuerpos condensados tambien: esta tiene por fórmula

$$C^8H^9O,HO,S^2O^6.$$

Se ve que este aceite pesado de vino contiene dos veces tanto carbono que el etileno, mas no representa el límite de la condensacion, porque si se le añade cierta cantidad de agua y se hace hervir la mezcla, el compuesto hidrocarbonado se destruye con formacion de muchos derivados. Por una parte cierta cantidad de carbono vuelve al estado de ácido etilsulfúrico, C^4H^5O,HO,S^2O^6, y consecutivamente á alcohol, $C^4H^6O^2$, ó lo que es lo mismo, la condensacion adquirida en el aceite de vino desaparece, con reproduccion de la primitiva; al mismo tiempo otra parte de carbono se

separa bajo la forma de un líquido oleoso que se llama *aceite ligero de vino.*

Este nuevo compuesto hierve entre 250 y 280°; contiene equivalentes iguales de carbono é hidrógeno; está formado por la mezcla de dos carburos muy condensados, el uno cristalizable y volátil á 260°, y el otro á 280; los dos carburos con el carbono é hidrógeno en equivalentes iguales, polímeros del etileno. Segun su punto de ebullicion y la densidad del vapor de uno de ellos que ha sido determinada por Mitscherlich, estos carburos pueden referirse á una de las fórmulas $C^{28}H^{28}$ ó $C^{32}H^{32}$; no han sido estudiados de otro modo.

En la preparacion del éter se obtiene muchas veces un segundo género de carburos condensados que se forman con eliminacion de hidrógeno; uno de ellos volátil hácia 280°, ha sido analizado por Dumas, Boullay y Regnault; segun su composicion y la densidad de su vapor, se aproxima á la fórmula $C^{40}H^{32}$.

En fin, Masson, tratando grandes masas de alcohol por el cloruro de zinc, ha obtenido carburos condensados, de los que uno, volátil próximamente á 100°, contiene un exceso de hidrógeno con relacion al etileno; la densidad de su vapor se refiere á la fórmula $C^{16}H^{18}$, mientras que el otro, mucho ménos volátil, contiene un exceso de carbono y se aproxima mucho al carburo de Regnault, si no es idéntico. Debo advertir que, al fijar las fórmulas de estos cuerpos, he sustituido en muchos puntos mis interpretaciones á las de los autores.

En definitiva, todos estos carburos derivan del etileno naciente, pero su constitucion es incierta; ¿son cuerpos unitarios ó secundarios? No se ha resuelto esta cuestion; para resolverla es necesario obtener con uno de ellos derivados de igual condensacion; con el carburo $C^{32}H^{32}$, por ejemplo, cuerpos que contengan 32 equivalentes de carbono, tales como el alcohol etálico, $C^{32}H^{34}O^{2}$, el ácido palmítico, $C^{32}H^{32}O^{4}$, etc., ó bien, al contrario, en el caso de que no origine semejantes compuestos, es necesario demostrar que los carburos del aceite de vino reproducen en general el etileno, el alcohol ordinario ó los derivados con más de cuatro equivalentes de carbono. Tales pruebas son indispensables para caracterizar las condensaciones del etileno; si vienen á demostrar que esta condensacion se refiere á los carburos unitarios, es evidente que los carburos etilénicos condensados deben dar á su vez nuevas condensaciones, y así continuando indefinidamente.

Examinemos, finalmente, bajo el mismo punto de vista el tercero de los carburos que contienen cuatro equivalentes de carbono, ó averigüemos qué condensaciones son posibles con el hidruro de etileno. Tomamos como orígen este cuerpo sin prejuzgar su identificacion con el metilo, discutida en la leccion anterior. Hé aquí un método para operar la condensacion; tratémosle por el cloro, y obtendremos el éter clorhídrico

$$C^4H^6 + Cl^2 = C^4H^5Cl + HCl;$$

este puede trasformarse en éter iodhídrico

$$C^4H^5Cl + KI = C^4H^5I + KCl.$$

Finalmente, eliminemos el iodo por el zinc, segun el método de Franckland, y prepararemos un carburo denominado etilo y cuya fórmula empírica se refiere á C^4H^5.

$$C^4H^5I + Zn = C^4H^5 + ZnI.$$

Esta fórmula representará un volúmen gaseoso mitad menor que la del hidruro de etileno; por consecuencia, el carbono se encuentra, pues, dos veces más condensado en el etilo que en el hidruro de etileno; la de este, referida á su volúmen, será C^8H^{10}; el carbono del hidruro se encuentra duplicado en el nuevo producto. Esta condensacion sería cuádruple para el carbono del formeno, si la identidad del metilo con el hidruro de etileno estuviese completamente demostrada.

Ahora, la cuestion suscitada al ocuparnos del metilo se presenta en los mismos términos para el etilo C^8H^{10}; ¿este carburo es unitario ó secundario? Algunos experimentos han sido hechos recientemente por Schöyen con el fin de exclarecer la constitucion del etilo; este sábio ha preparado diversos derivados del etilo, y juzga haber obtenido ácido butírico $C^8H^8O^4$. La existencia de este cuerpo, si estuviese completamente establecida, resolveria la cuestion; mas al autor le parece haber entrevisto los derivados del etilo más que haberlos sometido á un estudio y análisis profundos. Sea lo que quiera, las experiencias dan cierta probabilidad á la opinion que identifica el etilo con el hidruro de butileno; si esto es así, el etilo no representa el límite de las condensaciones del carbono, que tienen su origen en el hidruro de etileno. En efecto, el hidruro de etileno es homólogo con el de butileno, idéntico asimismo, por hipótesis, con el de etilo; puede, pues, hacerse experimentar al hi-

druro de butileno iguales trasformaciones que al de etileno; se le cambiará, por ejemplo, en éter butiliódhídrico, C^8H^9I, y este, tratado por el zinc para eliminar el iodo, dará el butilo C^8H^9, ó, con más exactitud, $C^{16}H^{18}$, en el que el carbono está dos veces más condensado que en el hidruro de butileno. Si este nuevo cuerpo es unitario, será idéntico á su vez con uno de sus homólogos, es decir, con el hidruro de caprileno; tratándole de nuevo como los precedentes, continuarán obteniéndose carburos más y más condensados, y cuyo carbono se duplica á cada nueva metamorfosis. Vemos cuánta elegancia presenta esta forma de condensacion sucesiva.

Mas aún no se ha verificado la demostracion experimental de estas conjeturas: la identidad del metilo con el hidruro de etileno no está tampoco demostrada; si lo estuviese, sería necesario aún sentar por pruebas positivas la del etilo con el hidruro de butileno; la reunion de dos moléculas metílicas en un sistema unitario no implica como necesaria la posibilidad de reunir de igual manera dos moléculas etílicas, porque la condensacion de los compuestos metílicos se realiza más fácilmente, en general, que la de las moléculas más complicadas. La segunda identidad deberá establecerse directamente, y serlo, no sólo por la formacion de ciertos compuestos clorados, sino por la de cuerpos bien conocidos con ocho equivalentes de carbono, tales como el ácido butírico, $C^8H^8O^4$ el ácido succínico, $C^8H^6O^8$, el ácido tártrico, $C^8H^6O^{12}$, etc.; uno ó varios de estos cuerpos deberán aislarse, analizarse y someterse, en una palabra, á un estudio comparativo muy profundo, á fin de que no quede duda alguna. Tal estudio es largo y penoso, sin duda, mas la conquista definitiva de las verdades científicas tiene este precio. Es, sobre todo, esencial establecer la identidad del etilo con el hidruro de butileno; si la de dos de los carburos homólogos del formeno con dos de los derivados de los éteres iodhídricos se demostrase rigurosamente, sería probable que existiera igualmente para todos los carburos de esta doble série, lo que permitiria facilitar indefinidamente el método regular de condensacion que acabo de señalar. Insisto sobre estas indicaciones porque al lado de los hechos conocidos debo indicar los progresos para el porvenir y las investigaciones que conviene hacer para realizarlos.

Volvamos ahora al estudio del formeno y su trasformacion directa en carburos condensados, y particularmente en los que tienen 12 y 20 equivalentes de carbono, tales como la benzina, $C^{12}H^6$,

y la naftalina, $C^{20}H^{8}$, cuya constitucion ha sido establecida por pruebas rigorosas.

Hé aquí la relacion que expresa la metamorfosis del formeno en benzina:

$$6C^{2}H^{4} = C^{12}H^{6} + H^{18}.$$

El carbono de seis equivalentes de formeno se condensa en un solo compuesto, miéntras que hay eliminacion de tres cuartas partes del hidrógeno. Esta trasformacion puede efectuarse por dos métodos diferentes, segun que se manipule con el gas de los pántanos libre ó en estado naciente.

Si sobre el gas libre, se empieza por sustraer la cantidad de hidrógeno excedente por medio del bromo, ó lo que es igual, se le trasforma en formeno tribromado, llamado bromoformo, $C^{2}HBr^{3}$, y de seguida se separa el bromo de este compuesto. El resíduo $C^{2}H$ presenta, fuera de la condensacion, la misma fórmula que la benzina, y bajo la influencia del estado naciente da precisamente orígen á dicho carburo de hidrógeno.

La obtencion del bromoformo con el gas de los pantanos no se ha efectuado aún directamente, pero se consigue de un modo indirecto; se trasforma desde luégo el formeno en cloroformo, tratándole por el cloro

$$C^{2}H^{4} + Cl^{6} = C^{2}HCl^{3} + 3HCl;$$

sólo es necesario emplear los gases mezclados con ácido carbónico para moderar la reaccion.

El formeno triclorado, tratado de seguida en tubo cerrado y á una temperatura elevada por el bromuro de potasio, da lugar á un doble cambio, mediante el que se metamorfosea en formeno tribromado y cloruro de potasio,

$$C^{2}HCl^{3} + 3KBr = C^{2}HBr^{3} + 3KCl.$$

Así obtenido, se trata ahora de efectuar la segunda metamorfosis. Con este fin se le hace pasar en vapor á través de torneaduras de cobre calentadas al rojo sombra en un tubo de vidrio verde y entre los productos de su descomposicion se encuentra una porcion de benzina, $C^{12}H^{6}$

$$C^{2}HBr^{3} + 6Cu = C^{2}H + 3Cu^{2}Br,$$
$$6C^{2}H = C^{12}H^{6},$$

ó sea, reuniendo las dos ecuaciones para representar el producto final,

$$6C^2HBr^3 + 36Cu = C^{12}H^6 + 18Cu^2Br.$$

Puede obtenerse aún la benzina por medio del gas de los pantanos al estado naciente, tal como se produce descomponiendo el ácido acético por el calor rojo; y tanto puede ser, que nos será permitido atribuir á esta relacion entre el formeno y la benzina carácter de generalidad. La benzina acompaña al formeno en una multitud de reacciones y destilaciones secas. Siempre que un compuesto orgánico experimenta la influencia continuada del calor rojo, durante algun tiempo, se observa la produccion simultánea de estos dos carbùros; así sucede en la destilacion de la madera, de la ulla, etc.

Las experiencias que acabamos de desarrollar relativas á la metamorfosis directa del formeno en benzina, autorizan para creer que esta misma, realizada con la condicion del estado naciente, es el orígen verdadero de la benzina en los diversos casos que acabo de referir.

En resúmen: se prepara con el formeno tribromado y con el ácido acético un carburo condensado que puede referirse á la formula $C^{12}H^6$. ¿Este carburo es realmente benzina, ó bien un isómero? ¿La benzina misma es un cuerpo unitario, en el cual los 12 equivalentes de carbono se encuentran agrupados en un sistema único y homogéneo? Tales son las dos cuestiones que es indispensable discutir ahora.

Digo que el cuerpo obtenido en las condiciones dichas es benzina, porque no sólo posee su olor, su estado líquido, sus propiedades físicas, sino que tambien sus derivados son exactamente los mismos.

Para asegurarnos, tratemos de preparar la nitro-benzina, la anilina, el azul de anilina, sustancias todas características.

Al efecto, trataremos desde luégo el carburo derivado del formeno por el ácido nítrico fumante, é inmediatamente tiene lugar una reaccion muy enérgica. Terminada esta, añadimos agua y se precipita un líquido nuevamente formado y más denso que aquella: esta es la nitrobenzina, resultado de la combinacion de la benzina y el ácido nítrico,

$$C^{12}H^6 + NO^5,HO = C^{12}H^5NO^4 + H^2O^2,$$

reaccion característica, siendo, por otra parte, fácil de reconocer

este cuerpo por sus propiedades físicas y por su olor á almendras amargas.

Llevemos más allá la comprobacion.

El hidrógeno naciente tiene la propiedad de sustraer á la nitrobenzina su oxígeno; el nitrógeno pasa al estado de compuesto azoado, comparable con el amoniaco, es decir, que se obtiene un álcali, la anilina, $C^{12}H^7N$, cuyo cuerpo es á aquella, lo que el amoniaco al ácido nitroso:

$$C^{12}H^5NO^4 + H^6 = C^{12}H^7N + 2H^2O^2,$$
$$NO^3,HO + H^6 = NH^3 + 2H^2O^2.$$

Si se quiere efectuar la trasformacion sobre una pequeña cantidad de nitrobenzina, como en el caso presente, se disuelve esta en el alcohol, se le añade un fragmento de zinc y una gota de ácido sulfúrico ó clorhidrico; al cabo de algunas horas se obtiene la anilina. Mas si se opera sobre cantidades mayores, es preferible efectuar la reduccion por el método industrial, ó sea con las limaduras de hierro y el ácido acético.

La anilina puede aislarse al estado de sulfato, sal perfectamente definida y cristalizable, la que la reproduce cuando se trata por un álcali; finalmente, puede someterse á un ensayo característico, deducido de la propiedad que posee de dar con el cloruro de cal una coloracion magnífica, azul al pronto y que de seguida pasa al violeta; color muy poco estable, análogo al de las diversas materias colorantes artificiales preparadas con aquella y hoy tan usadas en la industria.

En resúmen: esta série de reacciones nos demuestra que el cuerpo obtenido por medio del formeno es benzina, proporcionándonos este estudio, por metamorfosis sucesivas, pruebas tan exactas como á las que acostumbramos recurrir en Química mineral.

Réstanos exclarecer, por medio de otras apropiadas, la constitucion de la benzina en general. La benzina es unitaria, indudablemente, porque puede originar toda una série de derivados característicos y conocidos por contener 12 y 14 equivalentes de carbono.

Citemos alguna de estas reacciones.

Tratada por el cloro, da un primer derivado, la benzina monoclorada, $C^{12}H^5Cl$; está en condiciones convenientes, es decir, calen-

tada con una solucion alcohólica, de potasa, cambia un equivalente de ácido clorhídrico por los elementos del agua:

$$C^{12}H^5Cl - HCl + H^2O^2 = C^{12}H^6O^2.$$

Este segundo derivado, $C^{12}H^6O^2$, es el fenol, sustancia que se produce en multitud de circunstancias. Entre otros caracteres posée el siguiente: tratado por el ácido nítrico fumante, produce un tercer derivado característico, el fenol trinitrado, conocido por otro nombre con el de ácido pícrico $C^{12}H^3(NO^4)^3O^2$.

Este ácido es de color amarillo brillante, empleado en la industria; da, con una solucion concentrada de potasa, un precipitado cristalino de pícrato de potasa, sal bien definida. Hé aquí una série de derivados unitarios, con 12 equivalentes de carbono todos, y cuya preparacion metódica establece la constitucion unitaria de la benzina.

Citemos de paso, y estando ocupándonos de las reacciones del fenol, la produccion de este cuerpo en las circunstancias en que su formacion parece referirse á la metamorfosis del formeno naciente; este nuevo ejemplo de condensacion entra en nuestro propósito:

Cuando se hacen pasar los vapores de ácido acético por un tubo enrojecido, al formeno que se obtiene le acompañan, no sólo la benzina, sino tambien fenol; he comprobado, en efecto, en esta ocasion la presencia del fenol por sus diversas reacciones, y especialmente por la del pícrato de potasa. La destilacion del acetato de sosa suministra igualmente fenol hácia el fin de la operacion. El fenol se origina aquí del ácido acético, y puede admitirse que resulta de la oxidacion del formeno, ó, mejor, de la benzina naciente, por el ácido carbónico producido simultáneamente.

No sólo da la benzina una série de derivados tales como el fenol, con 12 equivalentes de carbono, sino igualmente, en otras condiciones de las que nos ocuparemos, ácido benzóico, $C^{14}H^6O^4$, y salicílico, $C^{14}H^6O^6$, cuerpos unitarios con 14 equivalentes de carbono.

El conjunto de estos hechos acaba de demostrar que la benzina constituye realmente un cuerpo unitario.

Sin embargo, para completar la demostracion convendrá todavía obtener con ella todos los cuerpos importantes con 12 equivalentes de carbono, lo cual se conseguirá si se sabe préviamente sumarla y á sus derivados anteriores, cantidades convenientes de hidrógeno, de manera que se produzca el caproileno, $C^{12}H^{12}$, y su

hidruro, $C^{12}H^{14}$; estos, por reacciones regulares, pueden dar el alcohol caproílico, $C^{12}H^{14}O^{2}$, el ácido caproico, $C^{12}H^{12}O^{4}$, y en general todos los demas cuerpos con 12 de carbono.

Tal fijacion de hidrógeno sobre la benzina no ha sido aún practicada, pero no puede dudarse de la posibilidad de realizarla. En efecto, el cloro y la benzina dan un cloruro $C^{12}H^{6}Cl^{6}$; este, tratado por el hidrógeno naciente, conforme los métodos generales que hemos expuesto, puede engendrar el caproileno, $C^{12}H^{12}$, y su hidruro, $C^{12}H^{14}$.

Este último progreso en las reacciones sintéticas completaria el estudio de la constitucion de la benzina, y por consiguiente, el de la condensacion del formeno que la origina.

Veamos ahora cómo con la misma benzina pueden producirse otros carburos más condensados: será bastante seguir uno de los caminos que hemos indicado como propios para realizar la trasformacion del formeno, $C^{2}H^{4}$, en acetileno, $(C^{2}H)^{2}$, y en metilo $(C^{2}H^{3})^{2}$.

Recordareis que empezamos por sustraer del formeno hidrógeno que lo posee en demasía, relativamente á los nuevos carburos que nos proponíamos obtener, y lo verificamos por un número impar de equivalentes, lo cual determina la formacion de una nueva molécula condensada.

Operaremos de igual manera con la benzina; sustraeremos de ella un equivalente de hidrógeno formando benzina clorada, $C^{12}H^{5}Cl$, despues la quitaremos el cloro con el auxilio del sodio, de tal modo que reduzcamos la composicion del carburo á la fórmula empírica $C^{12}H^{5}$; no pudiendo existir este cuerpo con un número impar de equivalentes de hidrógeno, obtendremos un carburo condensado con dos veces tanto carbono como ella, bajo el mismo volúmen gaseoso; este es el fenilo, $C^{24}H^{10}$, cuerpo hasta hoy estudiado imperfectamente: sus reacciones son poco conocidas y no puede afirmarse si preparado así, es unitario, capaz de proporcionar todos los demas con 24 equivalentes de carbono y de seguida los de 22, 20, 18, 16 y 14. ¿El fenilo, al contrario, es compuesto secundario, susceptible de fraccionarse en la mayor parte de las reacciones en dos grupos semejantes ó distintos, pero conteniendo cada uno 12 equivalentes de carbono, sin que existan compuestos de condensacion intermedia? Cuestion es esta que convendria examinar.

Para terminar el estudio de la condensacion directa, no resta más que exponer la última del formeno, más considerable aún que

todas las precedentes. Diez moléculas de este gas pueden reunirse en una y producir la naftalina, $C^{20}H^{8}$; su formacion por medio de este carburo puede ser representada por la fórmula siguiente:

$$10C^{2}H^{4} = C^{20}H^{8} + H^{32}.$$

Hay, en este caso, eliminacion de una cantidad de hidrógeno mayor que en los anteriores y que asciende á las cuatro quintas partes.

Esta condensacion se efectua directamente y con facilidad á espensas del formeno libre. Es suficiente hacer pasar con lentitud una corriente del carburo por un tubo calentado al rojo vivo, para ver á una alargadera colocada á continuacion de este, tapizarse de cristales de naftalina. Teneis á la vista la experiencia y los productos que origina.

Puede darse á este experimento forma diferente; se introduce cierta cantidad de gas de los pantanos en un tubo de vidrio de Bohemia que se cierra á la lámpara; este vidrio rico en silicato de cal y escaso en álcalis, es muy poco fusible; se le coloca de seguida en un hornillo de análisis, despues de haberle rodeado de una cubierta de tela metálica y se le calienta á temperatura suficiente para ablandarle sin fundirle. Despues del enfriamiento se encuentran en él cristales de naftalina; experiencia tanto más exacta cuanto la cantidad de gas que contiene el tubo es más considerable.

La naftalina tambien se origina por la condensacion del formeno naciente, como podria imaginarse. Así, en la experiencia de la síntesis del formeno por medio del súlfuro de carbono y el ácido sulfúrico, una cantidad pequeña del primero naciente, se condensa y da naftalina. Es fácil recogerla en una alargadera unida al tubo en que tiene lugar la reaccion y la cual se cubre de pequeños cristales de dicha sustancia.

Igual sucede cuando se descompone el ácido acético por el calor; al mismo tiempo que se forma gas de los pantanos, se obtiene tambien naftalina.

En la mayor parte de los casos, y son numerosos, en los que vemos que se forma la naftalina bajo la influencia del calor, su existencia puede explicarse por la condensacion del formeno libre y el naciente. Determinadas las condiciones para originarla, veamos ahora cuáles son sus caracteres y qué pruebas tenemos de su constitucion. El carburo obtenido por medio del formeno presenta la misma forma cristalina, olor, volatilidad, punto de fusion, y, en

una palabra, las mismas propiedades físicas que la naftalina; las químicas son igualmente semejantes, los dos cuerpos son, pues, idénticos, réstanos estudiar su constitucion. La naftalina es un carburo unitario, como puede verse por el estudio de sus combinaciones. Citaré desde luego los numerosos derivados del cloro, que contienen como ella 20 equivalentes de carbono, estudiados con tanto esmero por Laurent. Sin embargo, segun lo hemos visto, esta prueba no es de un valor considerable para discernir un compuesto secundario de otro unitario.

Podemos obtener otro órden de derivados, con 20 equivalentes de carbono oxidándola, ya directamente, ya sus compuestos clorados; notablemente con estos últimos se obtiene el ácido phtálico clorado, $C^{20}H^{5}ClO^{6}$, cuerpo con un bello color rojo y análogo por sus propiedades físicas y por su fórmula á la alizarina, $C^{20}H^{6}O^{6}$, uno de los principios colorantes de la rubia. Sin embargo, las tentativas hechas para metamorfosearle en esta, no han dado aún resultado.

Hasta aquí, no se han hecho investigaciones sistemáticas con el fin de preparar con la naftalina la serie de todos los compuestos con 20 equivalentes de carbono; esta empresa es sin duda difícil de realizar; en efecto, para obtener los cuerpos más hidrogenados de esta clase, tales como el capreno, $C^{20}H^{20}$, y su hidruro, $C^{20}H^{22}$, sería necesario sumarla 12 y hasta 14 equivalentes de hidrógeno; no obstante, los métodos de hidrogenacion han progresado hasta hoy bastante para que este resultado pueda considerarse imposible á los recursos de la Química orgánica.

A pesar de este vacío en las reacciones, la constitucion unitaria de la naftalina no es dudosa, porque puede dar orígen á derivados, no sólo con 20 equivalentes de carbono, sino tambien á los de 16, 14 y 12, todos bien definidos y de constitucion unitaria cierta. Así, p. e. oxidándola por el ácido nítrico, se obtiene el ácido phtálico $C^{16}H^{6}O^{8}$, cuerpo cristalizado y cuya condensacion no es dudosa, pues que resulta igualmente por oxidacion de diversos cuerpos que contienen 18 y 16 equivalentes de carbono. No es esto todo, por medio del ácido phtálico de la naftalina pueden prepararse cuerpos con 14 equivalentes de dicho metalóide; la esencia de almendras amargas ó aldehido benzóico $C^{14}H^{6}O^{2}$ p. e. Para realizar esta metamorfosis interesante, téngase en cuenta que el ácido benzóico, $C^{14}H^{6}O^{4}$, no difiere del ácido phtálico más que por el carbónico, $C^{2}O^{4}$:

$$C^{16}H^{6}O^{8} = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{2}O^{4}$$

Parece, pues, que es posible realizar la trasformacion del ácido phtálico en benzóico; pero en obsequio de la verdad, este cambio no ha podido aún realizarse, pero se sabe obtener por medio del primero ciertos derivados del ácido benzóico, p. e. el aldehido benzóico. Recordemos que, en efecto, el ácido benzóico, cuando se le quitan dos equivalentes de oxígeno, se convierte en

$$C^{14}H^6O^4 - O^2 = C^{14}H^6O^2$$

Basta para esto destilar un benzoato con un formiato, segun una reaccion general para la trasformacion de los ácidos de cuatro equivalentes de oxígeno en los aldehidos correspondientes:

$$C^{14}H^5BaO^4 + C^2HBaO^4 = C^{14}H^6O^2 + C^2O^4, Ba^2O^2$$

Este hecho fué dado á conocer por Piria. Se concibe desde luégo que una accion del mismo órden, aplicada directamente al ácido phtálico, le trasforma en esencia de almendras amargas; esto es precisamente lo que ha realizado Dusart, con la diferencia de sustituir un oxalato al formiato. Para separar el aldehido benzóico y aislarle de los productos formados simultáneamente, se recurre á un procedimiento muy elegante, fundado en una propiedad bastante general en los aldehidos, la de formar un compuesto definido con el bisulfito de sosa. Se agitan con los productos de la destilacion de una mezcla de phtalato y formiato, con ocho ó 10 volúmenes de una solucion concentrada del bisulfito; aparece un compuesto cristalizado, se le aisla, se satura despues el líquido por ácido, y regenera la esencia de almendras amargas, $C^{14}H^6O^2$.

Hé aquí ahora otra reaccion que permite trasformar la naftalina en benzina, es decir, en un cuerpo unitario con 12 equivalentes de carbono. Es suficiente descomponer por el calor el ácido phtálico en presencia de un álcali, en cuyo caso se obtiene aquella y un carbonato:

$$C^{16}H^6O^8 = C^{12}H^6 + 2C^2O^4.$$

Reasumiendo, con la naftalina es posible obtener diversos compuestos con 20 equivalentes de carbono, con 16, con 14, y finalmente con 12; podemos, pues, preparar con este cuerpo toda una série de otros cada vez ménos condensados y cuya produccion prueba que la naptalina es realmente un cuerpo unitario. Así, el formeno sometido á condensaciones sucesivas, puede originar carburos que contengan cuatro equivalentes de carbono, tales como el acetileno, etileno etc.; otros con 12 como la benzina, $C^{12}H^6$, y en fin, los de 20 como la naftalina.

Esta condensacion del gas de los pantanos en naftalina no representa el término extremo de las que pueden realizarse. La experiencia conduce á admitir que puede ser trasformado bajo la influencia directa del calor, en compuestos más condensados aún y cuya condensacion va creciendo indefinidamente. Para concebir la formacion de estos nuevos carburos refirámosnos á la de los obtenidos hasta aquí. En ellos, á medida que el carbono se condensa y que la estabilidad aumenta, la cantidad absoluta de hidrógeno va siempre disminuyendo. En la formacion de la benzina $C^{12}H^{6}$, las tres cuartas partes del hidrógeno del formeno, han sido eliminadas en el acto de reunirse el carbono de seis equivalentes; esta resiste una temperatura muy elevada, y sin embargo no se forma en las condiciones que la naftalina $C^{20}H^{8}$; en la que son eliminadas las cuatro quintas partes del hidrógeno del formeno, al mismo tiempo de reunir el carbono de 10 equivalente en el seno de un solo compuesto. Cuando los carburos pir ogenados se forman de otro más simple, el carbono y el hidrógeno parece se separan, no de repente, sino poco á poco dando compuestos cada vez más estables y en los cuales la riqueza del carbono acrece á medida que el hidrógeno disminuye. De esta manera es como puede concebirse la formacion de ciertas materias céreas y bituminosas, muy poco hidrogenadas y que se forman al fin de las destilaciones, siempre que una materia orgánica se somete á la influencia de una temperatura excesiva, p. e. al finalizar la de ulla ó breas de la misma. Ahora, iguales productos condensados se manifiestan en las diferentes experiencias que hemos hecho para metamorfosear el formeno en carburos más complejos.

He aquí una alargadera, en la cual he condensado los productos obtenidos, calentando el formeno al rojo. Al lado de los cristales de naftalina que la recubren, se reconoce fácilmente la presencia de materias breosas, que señalo en este momento. El estudio de estas sustancias está todavía poco avanzado para que pueda extenderme más; pero no se podrá dudar que representan un órden de condensacion más elevado que el de la naftalina. Es un estudio que queda por hacer, tanto sobre los mismos cuerpos como sobre sus derivados.

En resúmen, vemos que el método de condensacion directa de un carburo de hidrógeno, se generaliza de una manera casi ilimitada, ya por la inmediata del carburo mismo, ya por la ulterior de compuestos condensados á que desde luégo aquel da orígen.

LECCION VIGÉSIMAPRIMERA.

CONDENSACION SIMULTÁNEA DE LOS CARBUROS DE HIDRÓGENO.

Sumario.—Condensacion simultánca de los carburos de hidrógeno.

Dos aplicaciones del principio: 1.° carburos de fórmulas múltiples; 2.° carburos de diferencias múltiples.

Generalidad de los fenómenos de condensacion simultánea en el órden del análisis.—Destilacion del ácido oléico.—Petróleos.—Destilacion de los butiratos.—Aceites de ulla.

Acidos de la manteca.—Oxidacion del aceite comun.

Oxidacion de la albúmina.—Acetonas.

Alcoholes por fermentacion.

Alcalis del aceite de Dippel.

Vamos á abordar hoy el estudio del segundo método de condensacion, ó sea el de la simultánea. Este se relaciona con el de la directa por los procedimientos empleados y por las condiciones en que puede realizarse, y descansa sobre el principio siguiente: cuando se produce un carburo, una porcion de él puede condensarse al estado naciente y originar así, en una misma reaccion, toda una série de carburos diversamente condensados.

Este principio se aplica bajo dos formas diferentes:

1.° Cuando las fórmulas de los cuerpos obtenidos son múltiples de la del cuerpo condensado; caso teórico fundamental.

2.° Cuando los cuerpos obtenidos simultáneamente no son múltiples del carburo generador, pero las diferencias entre sus fórmulas lo son de otro determinado; ocurriendo aquí lo mismo que si todos los cuerpos producidos simultáneamente resultasen de la union del más sencillo de entre ellos con un carburo comun diversamente condensado.

Los carburos que se presentan como factores constantes en la mayor parte de las condensaciones corresponden con la fórmula $(C^2H^2)^n$. Sin embargo, se observan igualmente los múltiplos de algunas otras fórmulas; los de $C^{20}H^{16}$, por ejemplo, juegan un papel importante en el estudio de los naturales y en el de las resinas. Fuera de los carburos mismos, los múltiplos del óxido de carbono $(C^2O^2)^n$, deben recordarse tambien y en particular los compuestos que se originan bajo la influencia del potasio. Mas no insistiré sobre estas diversas séries, casi todas excepcionales y cuya importancia es ménos que la de los múltiplos del C^2H^2, las cuales regulan la formacion de las séries llamadas homólogas.

Para que se entienda cómo los diversos cuerpos comprendidos en estas séries se desarrollan bajo la influencia de una reaccion comun y en virtud de la condensacion simultánea, pondremos ejemplos, elegidos por el momento en el órden de los hechos analíticos, ántes de poner en juego las mismas acciones en el sintético.

Empecemos por demostrar la formacion simultánea de los mismos carburos $(C^2H^2)^n$; para obtenerlos se somete el ácido oléico á la destilacion seca en presencia de la cal sodada, y entónces sucede que este ácido, cuya fórmula se refiere á $C^{36}H^{34}O^4$, es decir, que contiene el carbono y el hidrógeno en alto grado condensados, bajo la influencia de la cal sodada, tiende á perder el oxígeno y en efecto se separa bajo la forma de ácido carbónico y deberia resultar el carburo $C^{34}H^{34}$; pero este agrupamiento no siendo estable á la temperatura elevada á la cual tiene lugar la experiencia, se destruye y se obtiene en su lugar toda una série de otros más volátiles y ménos condensados. Tales son el etileno. . . . . C^4H^4
propileno . . . . C^6H^6
butileno. . . . . C^8H^8
amileno . . . . $C^{10}H^{10}$
caproeno . . . . $C^{12}H^{12}$
œnantileno. . . . . $C^{14}H^{16}$
caprileno.. . . . . $C^{16}H^{14}$
todos comprendidos en la expresion general $C^{2n}H^{2n}$.

Si se comparan entre sí las fórmulas de estos diversos cuerpos, se ve que el 1° tiene la fórmula C^2H^2 condensada 2 veces.

2°	»	»	»	3	»
3°	»	»	»	4	»
4°	»	»	»	5	»
5°	»	»	»	6	»
6°	»	»	»	7	»
n°	»	»	»	n	»

de tal manera que la general de estos cuerpos es $(C^2H^2)^n$; todos son en cierto modo múltiplos de un carburo desconocido C^2H^2 (metileno). Puede aún considerárseles como múltiplos del formeno deshidrogenado $C^2H^4 - H^2$:

$$C^{2n}H^{2n} = (C^2H^4 - H^2)^n$$

Hemos expuesto más atras (pag. 192) la teoría que determina estas condensaciones del formeno y que hace prever las propiedades de los compuestos resultantes.

Este es el caso más regular entre las condensaciones simultáneas que pueden producirse en las descomposiciones y que dan orígen á cuerpos más simples que el generador.

Los mismos carburos se originan en la destilacion seca de la mayor parte de los ácidos grasos, sobre todo, cuando tiene lugar en presencia de un álcali; tambien se desarrollan cuando se hace pasar el vapor de un cuerpo oxigenado y con mucho hidrógeno, por un tubo calentado al rojo sombra. En una palabra, su formacion por vía de análisis, representa uno de los fenómenos más generales de la química orgánica; la generalidad misma de las formaciones, atestigua la de las influencias de condensacion que las determinan.

Vamos á encontrar nuevas aplicaciones de los mismos principios, pasando revista á ciertos ejemplos en los cuales los múltiplos simultáneos de este carburo de hidrógeno C^2H^2, no representan los cuerpos producidos por su suma, sino los que corresponden á sus diferencias.

Tales son los diversos carburos que hacen parte de los petróleos de América, que tanto se usan actualmente en el alumbrado y que han sido estudiados en particular por los Sres. Pelouze y Cahours. Estos carburos presentan relaciones muy sencillas; entre ellos se encuentra uno muy volátil hácia 35°, el hidruro de amileno. $C^{10}H^{12}$
otro cerca de 68°, el hidruro de caproileno . . . . $C^{12}H^{14}$
» 95° » æenantileno. . . . . $C^{14}H^{16}$
y por último, otros más condensados . . . . $\begin{cases} C^{16}H^{18} \\ C^{18}H^{20} \\ C^{20}H^{22} \end{cases}$

No son seguramente múltiplos de C^2H^2, pero sí de este grupo aumentado de H^2 y que pueden representarse por la fórmula general:

$$(C^2H^2)^n + H^2.$$

En cuanto á las condiciones en las que estos carburos se originan, son de suyo muy generales, mas no es en los petróleos donde pueden hallarse aquellas.

Los aceites de petróleo representan un producto natural, cuya formacion no está bien conocida; más luz han dado los resultados siguientes: los mismos carburos unidos por la misma relacion se han obtenido artificialmente en la destilacion de los esquistos, en el de las turbas, sustancias intermedias entre las ullas y aquellos. Además, todas estas materias generadoras de los car-

buros $(C^2H^2)^n + H^2$ tienen la doble propiedad de ser más ricas en hidrógeno y de descomponerse á una temperatura relativamente poco elevada; pueden considerarselas áun como productos naturales, interesantes por su analogía probable con los que producen los petróleos minerales, pero cuya complejidad no permite definir sus principios generadores, ni asignar un origen exacto á los carburos que de ellos se derivan.

Otra cosa es, cuando los mismos carburos se obtienen por la descomposicion de ciertos compuestos definidos. Descomponiendo por el calor los butiratos, por ejemplo, he conseguido aislar los primeros términos de la série, es decir, el formeno, C^2H^4, y el hidruro de etileno, C^4H^6; tocamos aquí á la explicacion teórica del origen de ellos. Observemos que el ácido butírico, $C^8H^8O^4$, debe dar por una reaccion regular el hidruro de propileno, C^6H^8.

$$C^8H^8O^4 - C^2O^4 = C^6H^8,$$

y que este no es otra cosa que formeno tricondensado, $3C^2H^4 - H^4$ (véase p. 193). La descomposicion del hidruro de propileno naciente, carburo que no posee estabilidad suficiente para subsistir, como otros, en las condiciones de la experiencia, podrá engendrar desde luégo hidruro de etileno ó formeno bicondensado, $2C^2H^4 - H^2$, y por último, el formeno mismo. En virtud de acciones análogas y partiendo de compuestos más condensados, es como puede explicarse por consideraciones analíticas, la formacion simultánea de los carburos que contienen los aceites de petróleo, los esquistos ect.

El estudio de los carburos pirogenados presenta aún otros ejemplos á propósito para poner de manifiesto la extension de las aplicaciones que proporcionan las condensaciones simultáneas.

Entre los productos de la destilacion de la ulla se encuentra una série de carburos de hidrógeno homólogos, tales como la benzina

que hierve á 80°.	$C^{12}H^6$
el benzoeno ó tolueno, que lo verifica á 105°	$C^{14}H^8$
el xyleno.	$C^{16}H^{10}$
el cumoleno.	$C^{18}H^{12}$
el cymeno.	$C^{20}H^{14}$ etc.

Cuerpos que difieren tambien entre sí, por cierto número de veces, C^2H^2, y pueden ser considerados como benzina acrecentada del carburo C^2H^2, desigualmente condensado, es decir,

$$(C^2H^2)^n + C^{12}H^6,$$

ó bien aún, observando que esta presenta la misma fórmula que el acetileno tricondensado,

$$(C^2H^2)^n + (C^4H^2)^3$$

Toda la série puede mirarse como formada por un mismo carburo generador, unido con el formeno diversamente condensado, siempre conforme á los principios desarrollados (pag. 192). Estos términos son más estables que los de las séries precedentes, que se originan ya por la descomposicion de una materia fija rica en carbono, pobre en hidrógeno y más aún en oxígeno; ya por la influencia de una temperatura roja sostenida por algun tiempo. Esta influencia determina la pérdida de una parte de hidrógeno, precisamente como en la formacion del acetileno. El carburo resultante más ó ménos condensado en sí mismo, se combina con uno ó muchos equivalentes del formeno naciente, al cual comunica una parte de su estabilidad.

Entre los cuerpos oxigenados se encuentran igualmente numerosas aplicaciones del principio de las condensaciones simultáneas.

Empezemos por los productos que origina la naturaleza, tales como los cuerpos grasos naturales, y demostremos que obedecen á las mismas leyes que los compuestos artificiales.

La manteca está formada por la mezcla de diversas materias grasas, cada una de ellas constituida por la union de la glicerina con un ácido graso; he aquí la fórmula de los principales de estos:

ácido aráquico..........................	$C^{40}H^{40}O^4$
» esteárico..........................	$C^{36}H^{36}O^4$
» margárico..........................	$C^{32}H^{32}O^4$
» cáprico..........................	$C^{20}H^{20}O^4$
» caprílico..........................	$C^{16}H^{16}O^4$
» capróico..........................	$C^{12}H^{12}H^4$
» butírico..........................	$C^8H^8O^4$

que pueden representarse todos por la fórmula general

$$(C^2H^2)^n + O^4$$

La misma relacion se observa entre los ácidos que contienen la mayor parte de los cuerpos grasos naturales, ya de orígen vegetal, ya de orígen animal, lo cual prueba que las condiciones en que estos cuerpos son engendrados por la naturaleza tienen relacion con las condensaciones simultáneas.

En virtud de este mismo principio podemos reproducir de un

solo golpe gran número de estos ácidos en nuestros laboratorios. Si, p. e., oxidamos el aceite comun por el ácido nítrico, obtendremos una série de ácidos volátiles, comprendidos en la misma fórmula que los ácidos naturales que preceden; tales son:

el ácido cáprico.	$C^{20}H^{20}O^{4}$
» pelargónico.	$C^{18}H^{18}O^{4}$
» caprílico	$C^{16}H^{16}O^{4}$
» aenantílico	$C^{14}H^{14}O^{4}$
» capróico	$C^{12}H^{12}O^{4}$
» valeriánico	$C^{10}H^{10}O^{4}$
» butírico.	$C^{8}H^{8}O^{4}$
» propiónico.	$C^{6}H^{6}O^{4}$
» acético	$C^{4}H^{4}O^{4}$

En una palabra, toda la série de los que contienen cuatro equivalentes de oxígeno.

$$(C^2H^2)^n + O^4$$

Se vé á estos compuestos formar una capa oleosa en el recipiente que os presento y que comunica con una retorta en la que de antemano hemos oxidado el aceite comun. En resúmen, observamos aquí una condensacion simultánea artificial, análoga con las que tienen lugar en la naturaleza.

El orígen de la primera nos pone por otra parte en camino del de la segunda. En efecto, todos estos ácidos pueden mirarse como producto y en realidad lo son los producidos en nuestros laboratorios, de la oxidacion de un término más ó ménos elevado de la misma série, tal que el ácido esteárico, $C^{36}H^{36}O^{4}$. El carburo C^2H^2, es decir, el resíduo forménico acumulado en este compuesto, se quema poco á poco y por equivalentes sucesivos, de donde resulta la série de homólogos ménos condensados que el primitivo.

Esta misma combustion gradual no sólo dá lugar á la vez á dicha série, sino que tambien se produce otro fenómeno en muchas oxidaciones artificiales, al mismo tiempo que de ella se obtiene otra de ácidos fijos igualmente homólogos. Tales son:

el ácido subérico.	$C^{14}H^{12}O^{8}$
adipico	$C^{12}H^{10}O^{8}$
succínico.	$C^{8}H^{6}O^{8}$
oxálico	$C^{4}H^{2}O^{8}$

Esta es la mezcla de ácidos que cristaliza en la retorta y que

os enseño, resultado de la oxidacion del aceite comun. Todos ellos difieren entre sí por $(C^2H^2)^n$; la fórmula general que los representa es la siguiente:

$$(C^2H^2)^n + C^4H^2O^8$$

Es igualmente posible producir, en virtud de una oxidacion, toda la série de aldehidos homólogos; así, oxidando por el ácido crómico ciertas sustancias, tales como la fibrina, albúmina etc., se obtienen simultáneamente los aldehidos siguientes:

$C^4H^4O^2$
$C^6H^6O^2$
$C^8H^8O^2$
$C^{10}H^{10}O^2$ etc.,

que pueden representarse por la fórmula general $(C^2H^2)^n + O^2$.

De igual modo, en la destilacion seca de los acetatos, de los butiratos etc., se obtendrá la série de acetonas representadas por esta fórmula $(C^2H^2)^n + O^2$.

Estos fenómenos de condensacion simultánea, son extensivos á los mismos alcoholes: en la fermentacion alcohólica no sólo se obtiene el alcohol ordinario, que es el producto principal, sino tambien una corta cantidad de otros, que difieren de él por $(C^2H^2)^n$. Tales son los siguientes:

alcohol ordinario	$C^4H^6O^2$
propílico	$C^6H^8O^2$
butílico	$C^8H^{10}O^2$
amílico	$C^{10}H^{12}O^2$
capróico	$C^{12}H^{14}O^2$ etc.

y aun otros probablemente; todos corresponden á la fórmula $(C^2H^2)^n + H^2O^2$.

He aquí un último ejemplo de condensacion simultánea, relativa á la funcion de los álcalis. Destilando las materias animales, se obtiene un líquido pirogenado, que se llama *aceite animal de Dippel*, y que contiene entre otros productos dos séries de álcalis homólogos, á saber, por una parte:

la metilamina	C^2H^5N
la etilamina	C^4H^7N
la butilamina	$C^8H^{11}N$ etc.

todos representados por $(C^2H^2)^n + NH^3$; y por otra:

la fenolamina ó anilina. . . . . $C^{12}H^7N$
la benzilamina ó toluidina. . . . . $C^{14}H^9N$
la xilenamina.. . . . . $C^{16}H^{11}N$ etc.

representados por $(C^2H^2)^n + C^{12}H^7N$.

De modo que podemos observar en igual condicion generatriz, la formacion de toda una série de carburos homólogos, la de otra de ácidos, de aldehidos, de alcoholes, y de álcalis, todos homólogos respectivamente.

Estos hechos se desprenden de la misma nocion general, de la condensacion simultánea, y cuantos acabo de citar, se refieren por otra parte, ya al estudio de los cuerpos naturales, ya al de los productos artificiales obtenidos por vía de análisis ó de descomposicion.

LECCION VIGÉSIMASEGUNDA.

CONDENSACION SIMULTÁNEA DE LOS CARBUROS DE HIDRÓGENO.

(Conclusion).

Sumario.—Es aplicado en el órden de la síntesis el principio de la condensacion simultánea.—Produccion de los carburos $(C^2H^2)^n$ por medio del gas de los pantanos naciente.

Destilacion del acetato de sosa.—Aparatos.

Principios de la destilacion de la mezcla de líquidos.—Mezclas inseparables.—Destilacion sistemática de los bromuros de hidrocarburos.

Regeneracion de los carburos de hidrógeno libres.—Su estudio.

Hemos indicado los principios generales de la condensacion simultánea; hemos demostrado cómo se obtiene en una multitud de circunstancias, ya una série de cuerpos representados por fórmulas múltiples las unas de las otras y que representan condensaciones sucesivas del primer término de la série, tales son los carburos pirogenados $(C^2H^2)^n$; ya una série de cuerpos entre los cuales existen diferencias múltiples las unas de las otras, y que se refieren en cierto modo á una especie de adiccion de un compuesto constante con los diversos estados de un mismo carburo desigualmente condensado; tales son:

los carburos pirogenados..........	$(C^2H^2)^n + H^2$ $(C^2H^2)^n + C^{12}H^6$
los alcoholes por fermentacion.......	$(C^2H^2)^n + H^2O^2$
los aldehidos preparados por la oxidacion de los albuminoides...........	$(C^2H^2)^n + O^2$
los ácidos por oxidacion y por fermentacion........................	$(C^2H^2)^n + O^4$ $(C^2H^2)^n + C^4H^2O^3$
los álcalis pirogenados............	$(C^2H^2)^n + NH^3$ $(C^2H^2)^n + C^{12}H^7N$ etc. etc.

Finalmente, hemos indicado cómo puede efectuarse la formacion simultánea de cada série de cuerpos homólogos, ya directamente, ya por la combinacion de un primer término generador, á las diversas condensaciones del carburo C^2H^2; ó bien aún, á la sucesiva de muchos equivalentes del formeno C^2H^4, forma diversa de la misma idea. Bajo este punto de vista, la teoría de las con-

densaciones simultáneas no se limita á la produccion de cuerpos homólogos, pues que el término constante y que se repite sin cesar en esta teoría puede ser ó bien un carburo cualquiera ó bien otro compuesto.

Sin embargo, el papel que atribuimos al carburo generador en los ejemplos anteriores es más virtual que real, una vez que hemos recurrido para obtener los cuerpos diversamente condensados que constituyen cada série, á fenómenos analíticos. Descomponiendo una sustancia compleja, es como hemos llegado á la série completa de otras más sencillas y ménos condensadas. Así, los carburos $(C^2H^2)^n$ desde C^4H^4 hasta $C^{20}H^{20}$, han sido obtenidos por la descomposicion del ácido oléico, es decir, de un compuesto $C^{36}H^{34}O^4$, más complicado que todos ellos. El mismo ácido oxidado por el nítrico nos ha proporcionado la série de ácidos $(C^2H^2)^n + O^4$, todos más sencillos que él, desde el acético, $C^4H^4O^4$, hasta el cáprico $C^{20}H^{20}O^4$ etc. Por esto es por lo que en todos los casos en que la série de los cuerpos desigualmente condensados se obtienen en una misma reaccion y hasta la época de mis investigaciones, se habia admitido que la condensacion del carbono va disminuyendo de una manera necesaria en los derivados homólogos y simultáneos á partir de la del cuerpo generador.

Estas investigaciones son las que voy á exponer ahora, las cuales tienen por objeto aplicar en el órden de la síntesis los principios de la condensacion simultánea, revelados por el análisis. *A priori*, lo repito, todas las condensaciones que hemos citado, pueden referirse á la del carburo C^2H^2 y si se quiere, mejor á la del C^2H^4, mirado como generador comun de todos los cuerpos homólogos. Para demostrar que esta explicacion corresponde á la realidad de los hechos, es necesario recurrir como siempre á la síntesis, ó sea á producir realmente y al mismo tiempo, por la del formeno mismo, C^2H^4, toda la série de los carburos $(C^2H^2)^n$. Si no puede obtenerse la de los fundamentales por medio del gas de los pantanos, este hecho tendrá una significacion más general bajo el punto de vista del problema de la síntesis orgánica, porque entónces cada uno de ellos debe mirarse como el generador efectivo y en cierto modo el radical de todos los demás compuestos con igual número de equivalentes de carbono.

He aquí las relaciones que se trata de realizar, produciendo los diferentes términos de la série $(C^2H^2)^n$:

1.° 2 equivalentes de formeno reunidos, con separacion de la

mitad de su hidrógeno (véase pag. 192), deben producir el carburo.............................. $(C^2H^4-H^{22})$
ó sea el etileno.............................. C^4H^4
2.° 2 id. id reunidos de igual modo deben producir el carburo.............................. $(C^2H^4-H^2)^3$
es decir, el propileno.............................. C^6H^6
3.° 4 id. id. reunidos de igual manera el........ $(C^2H^4-H^2)^4$
ó el butileno.............................. C^8H^8
4.° 5 id. id. el.............................. $(C^2H^4-H^2)^5$
el amileno.............................. $C^{10}H^{10}$ etc.

Esta condensacion simultánea é indefinida no se refiere solamente á relaciones de fórmulas deducidas de las consideraciones desarrolladas en la leccion décimasétima, sino que segun voy á sentar por medio de experiencias rigorosas, tiene lugar en realidad á espensas del formeno naciente, siempre que se realicen las condiciones de estabilidad de los carburos condensados. En otros términos, estos se originan en diversas circunstancias en que el formeno se desprende á una temperatura suficientemente baja, para que sea posible la existencia de aquellos.

Citemos cierto número de hechos característicos. Sábese que el formeno se obtiene en la destilacion seca de los formiatos y de los acetatos, en cuya destilacion coincide con la de los carburos condensados. Elijamos los primeros, es decir, los derivados del óxido de carbono; en su destilacion, una parte sensible del formeno se condensa bajo la forma de etileno hecho sobre el cual ya he llamado la atencion; añadamos que existen en ella indicios de propileno producido al mismo tiempo y hasta se aislan carburos más condensados.

Pero es sobre todo en la de los acetatos en la que el gas de los pantanos, y por consiguiente los carburos condensados, pueden obtenerse en abundancia. Obsérvese aún que la formacion de estos carburos á espensas de los acetatos representa un fenómeno de síntesis, y hasta de síntesis total, aunque un poco más lejano de los elementos, que la formacion de los mismos por medio de los formiatos, derivados del agua y del óxido de carbono. Porque, en efecto, entre los carburos de los acetatos, los hay que contienen el carbono en un grado de condensacion mayor, no sólo que el formeno, su generador indirecto, sino tambien que el ácido acético, que lo es directo; en tanto dicho ácido tiene 4 equivalentes, el propileno, butileno, amileno, 6, 8 y 10. El ácido acético, por otra parte, estando

comprendido entre los cuerpos ya formados con sus elementos como derivado del formeno, todos los carburos que vamos á preparar, pueden obtenerse en definitiva por síntesis total, partiendo del carbono é hidrógeno.

Describamos la experiencia con sus principales manipulaciones, su discusion y demostraciones, y tendreis de este modo una idea más completa de la marcha que se sigue en la investigacion de las verdades científicas.

Para realizarla, se toma el acetato de sosa seco y fundido de antemano, se le introduce en una retorta de grés y calienta á una temperatura lo más baja posible por medio de algunos carbones; cuanto más nos aproximamos al límite inferior de la descomposicion, es decir, á 400 ó 500°, sin hacer marchar la reacion con demasiada lentitud, más considerable será la cantidad de carburos condensados.

Al salir de la retorta los productos de la descomposicion se les hace pasar por un frasco vacío y frio con el objeto de que se condensen los productos líquidos y empireumáticos, en tanto que los gases marchan más léjos. La naturaleza de la mezcla de estos, se determina por diversos procedimientos. Se les puede desde luego analizar directamente; y se ve por este medio que en los primeros instantes contiene hasta 14 por 100 de carburos condensados; despues esta proporcion va disminuyendo y en los últimos momentos el gas no contiene más, por decirlo así, que formeno mezclado con hidrógeno.

Más este análisis no satisface por completo, porque hemos visto que para estar seguros de la formacion de los carburos de hidrógeno, es necesario obtenerlos puros y aislados y hacerlos entrar en cierto número de combinaciones definidas, lo cual permite someterlos á pruebas convenientes, discutir su constitucion y demostrar su identidad con los cuerpos naturales ó artificiales que se trata de obtener por síntesis.

Para llenar estas condiciones, es necesario separar desde luégo los carburos condensados del formeno, porque siendo este preponderante hace su estudio más difícil. Se consigue esto haciendo actuar el bromo sobre la mezcla gaseosa, el cual no tiene accion sobre el gas de los pantanos á la temperatura ordinaria, en tanto que se combina con los carburos más condensados, dando orígen á los compuestos siguientes:

con el etileno.. . . . . C^4H^4
da el bromuro de etileno. . . . . $C^4H^4Br^2$
con el propileno. . . . . C^6H^6
da el bromuro de propileno . . . . $C^6H^6Br^2$
con el butileno.. . . . . C^8H^8
da el bromuro de butileno. . . . . $C^8H^8Br^2$
con el amileno.. . . . . $C^{10}H^{10}$
da el bromuro de amileno . . . . $C^{10}H^{10}Br^2$ etc. etc.

Para obtener estos compuestos, es suficiente hacer que pase el gas á su salida del aparato por un frasco de loccion que contenga bromo sobre una capa de agua; de seguida se coloca otro frasco que contenga una legía alcalina, destinada á retener los vapores de bromo arrastrados por el ácido bromhídrico que se forma durante la reaccion. En estas condiciones algunos kilógramos de acetato de sosa suministran muchos cientos de gramos de la mezcla de los bromuros indicados anteriormente y comprendidos en la fórmula general $(C^2H^2)^nBr^2$.

Terminada la operacion, en el frasco que contenia el bromo se encuentran dos capas; la superior es de agua, con ácido bromhídrico y la inferior contiene los bromuros disueltos en un exceso de bromo. Se agita con precaucion este último líquido con potasa que le quita el bromo, el ácido bromhídrico y destruye al mismo tiempo algunos productos bromados accesorios, derivados de las sustancias empireumáticas. Cuando el liquido está decolorado, se decanta la capa acuosa y se lava muchas veces; los bromuros se precipitan bajo la forma de una capa líquida y pesada, obteniéndose una mezcla bastante pura de los diferentes indicados más arriba. Es de observar que en esta mezcla el bromuro de propileno, carburo en el cual la molécula de formeno está tres veces condensada, es el predominante. Para separarlos, se destilan fraccionadamente, fundándose en la diferencia que existe entre sus puntos de ebullicion. En efecto:

el bromuro de etileno hierve á. 131°
el de propileno á.. . . . . 148°
el de butileno á. . . . . 164°
el de amileno á. . . . . 180°

la ebullicion de este último á la presion ordinaria viene acompañada de un principio de alteracion. En cuanto á los bromuros más condensados que se hallan en cantidad notable, no destilan á la presion normal, sino bajo una temperatura más elevada y descom-

poniéndose en gran parte con produccion de ácido bromhídrico y materias carbonosas. Si se quiere separar tambien estos cuerpos, la destilacion debe efectuarse en el vacío, lo cual permite operar á una temperatura más baja.

Se empieza pues por someter la mezcla bromurada á la destilacion; entra en ebullicion á una temperatura poco inferior á 130°, debido á la presencia de una corta cantidad de agua. A medida que aquella continúa, la temperatura de ebullicion del líquido aumenta poco á poco y con regularidad, sin saltos bruscos hasta cerca de 180°, en cuyo término debe detenerse la operacion.

Trátase ahora de separar los bromuros entre sí, por destilacion: para que se comprenda la marcha que vamos á seguir, es indispensable exponer desde luégo algunos principios generales sobre la de mezclas de líquidos.

Para que un líquido puro entre en ebullicion, es indispensable elevar su temperatura hasta que la tension de su vapor equilibre la presion de la atmósfera y además destruir la cohesion de sus moléculas reunidas en una masa contínua, condicion que es fácil de llenar de diferentes maneras y no insistiremos en lo que á ello concierne, porque nada de particular ofrece en el caso propuesto.

Sea ahora la mezcla de dos líquidos; es necesario llevarla asímismo á una temperatura tal, que la tension de su vapor equilibre la presion atmosférica, condicion que regula su ebullicion; de aquí la necesidad de definirla con exactitud. Si los dos líquidos no ejercen el uno sobre el otro accion recíproca, esta temperatura será precisamente ménos elevada que la necesaria para que el más volátil, considerado aisladamente, entre en ebullicion, porque la tension de los dos se sumará, conforme al principio conocido que regula la tension de la mezcla de dos cuerpos gaseosos. Tomemos como ejemplo una de alcohol y agua; el primero hierve á 78°, la segunda á 100°. A la de 78° el alcohol posee una tension representada por una columna vertical de mercurio igual á $0^m,76$, la del agua es igual á $0^m 33$; á dichos 78° la mezcla de estos dos líquidos, si no ha lugar ninguna accion recíproca, debe poseer una tension igual á $1^m,09$, es decir, superior á la de la presion atmosférica; luégo debe hervir á una temperatura más baja que 78° y que será precisamente aquella en que las tensiones reunidas hagan equilibrio á dicha presion, la que estará, segun las tablas de A. Regnault, entre 69° y 70°, siendo la tension del vapor acuoso á 70° $0^m,23$ y la del vapor de alcohol de $0^m, 54$, á igual temperatura. Sean aún, pa-

ra valernos de un ejemplo, la de los bromuros que queremos destilar, la de etileno y propileno; la tension del vapor del primero, el más volátil, es de 0m76 á 131°, á igual temperatura el segundo, cuyo punto de ebullicion es superior en 17°, posee su vapor una tension que no nos es conocida con exactitud, pero que puede valuarse en 0m ,50 próximamente; si se suman simplemente sus tensiones á esta temperatura, el vapor de la mezcla tendrá una fuerza elástica de 1m 26; su punto de ebullicion deberá ser, pues, muy inferior á dichos 131°, temperatura á la cual el más volátil hierve, como hemos dicho. Mas esta relacion que acabamos de exponer y que es cierta para la tension de las mezclas gaseosas, no es aplicable á la de los vapores suministrados por la de dos líquidos. En general, segun las experiencias de Magnus y Regnault, siempre que dos líquidos se disuelven mútuamente, la tension del vapor producido es menor que la suma de las tensiones de los dos, tomados aisladamente; en la mayor parte de los casos no pasa de la del más volátil, mucha veces es inferior. Por esto es por lo que una mezcla de 6 partes de agua y 94 de alcohol, poseerá una tension de 0m ,76 á 78°, en vez de 1m, 03 y no podrá entrar en ebullicion á una temperatura más baja.

No sólo la fuerza elástica del vapor producido por una mezcla de dos líquidos que se disuelven el uno en el otro, es menor que la suma de las tensiones aisladas, sino que tambien varía con la proporcion de ella, punto capital de la destilacion de estas. Cuanto más domine el líquido ménos volátil, más disminuye el vapor de aquella; pero siempre que no existe combinacion propiamente dicha, la tension real está comprendida entre la que corresponde á los dos líquidos tomados separadamente. A una temperatura dada, es la mayor parte del tiempo menor que la del más volátil, pero mayor que la del que lo es ménos. Las mismas variaciones se observan en el estudio de sus puntos de ebullicion. Estos resultados son fáciles de comprender, pues que la accion recíproca que tiende á disminuir la suma de las tensiones, depende de las masas respectivas de los cuerpos mezclados.

De estos hechos se deducen diversas consecuencias interesantes, relativas á las proporciones de los dos líquidos que pasaron sucesivamente en la destilacion y á las variaciones del punto de ebullicion de la mezcla, durante el curso de aquella.

En el momento en que el líquido hierve y empieza á destilar, los dos líquidos se vaporizan reunidos en una proporcion determi-

nada por las tensiones de sus vapores respectivos. Si se conociese esta para cada uno de ellos en las condiciones de la experiencia, así como la densidad real del vapor de las mismas, bastaria multiplicar la de cada uno por su peso específico para determinar el del contenido en cierto volúmen; la relacion entre los dos productos relativos á uno y otro regula la destilacion, porque representan el peso de los dos que pasan á la vez, y si á cada instante fuese conocido, nos indicaria la composicion del líquido.

En el estado actual de la ciencia no es posible, en general, calcular mencionada relacion con certidumbre; sin embargo, se obtienen en la mayor parte de los casos resultados acordes con la realidad, con tal que se advierta que cada vapor posee su densidad teórica, pero que su tension disminuye, segun una proporcion tanto más considerable cuanto que el líquido que le suministra es ménos abundante en la mezcla.

Son inmensos los diversos casos que pueden presentarse. El más comun es aquel en que el líquido más volátil sea arrastrado desde luégo en cantidad mayor que el que lo es ménos, á pesar de lo que, este pasará en la destilacion, desde el principio de la experiencia; á medida que se continúe, la proporcion del líquido ménos volátil aumentará gradualmente en el resíduo, la tension total de los vapores disminuirá poco á poco y el punto de ebullicion ascenderá.

Este cambia, pues, incesantemente por efecto de la destilacion y á causa de la accion recíproca que ejerce un líquido sobre el otro; porque si no existiese dicha accion, la suma de las dos tensiones, que regula el punto de ebullicion, no se alteraria por la influencia variable de las masas de los líquidos contenidos en la retorta; desde este momento el peso de los dos líquidos que destilan á cada instante, permanecerá en la misma relacion. Pero, por decirlo así, jamás sucede esto; la tension, el punto de ebullicion, la composicion del líquido destilado, varian contínuamente. La elevacion del punto de ebullicion, en particular, tiene lugar de una manera contínua, desde la temperatura de ebullicion inicial, hasta el momento en que se llega á la del líquido ménos volátil.

Las porciones que destilan sucesivamente contienen en general los dos líquidos, sólo que en cantidad decreciente para el volátil y creciente para el que lo es ménos. Una mezcla de agua y alcohol p. e. no da cuando se la destila, alcohol puro; la temperatura á que hierve va en aumento y el producto obtenido es

cada vez más hidratado á medida que avanza la destilacion.

Pero es necesario no creer, y este es el punto más delicado, que se pueda llegar á la separacion completa de los dos líquidos por vía de esta operacion, aun reiterada varias veces; esto no se conseguirá sino en casos excepcionales; las más se obtendrá al lado de un líquido casi puro, una mezcla que contenga los dos cuerpos, mezcla constituida muchas veces de proporciones fijas é inseparables por aquella.

Es suficiente para obtener una mezcla inseparable, que los dos cuerpos se hallen asociados en la parte que destila en las mismas proporciones que el líquido que hierve: á partir desde este momento, las condiciones de la destilacion permanecen constantes, el producto obtenido lo será igualmente y toda separacion será imposible. Para una mezcla de agua y alcohol, semejante sistema es el que contiene 6 por 100 de agua; sucede otro tanto con la de sulfuro de carbono y alcohol que contenga 9 centésimas del segundo.

Estas mezclas inseparables y á punto de ebullicion fijo, existen para la mayor parte de los líquidos unidos dos á dos; sólo en condiciones muy especiales no tiene lugar, para lo que seria necesario que en todas las formadas por dos líquidos dados, la tension del vapor del ménos volátil se encontrase disminuida en proporcion más considerable que la del más volátil y sin que se compensase por la relacion inversa de las densidades de los mismos.

Siendo la mencionada mezcla posible, es fácil probar que tiende á producirse de un modo necesario en el curso de las destilaciones. Tomemos como ejemplo diversas mezclas de sulfuro de carburo y alcohol; sabemos que la inseparable contiene 9 partes del segundo y 91 del primero; supongamos por el pronto una proporcion de alcohol mayor de 9 centésimas: los primeros productos destilados serán ménos ricos en alcohol que los que quedan en la retorta, y se irán aproximando cada vez á la mezcla inseparable, miéntras que el contenido en la retorta se acercará al alcohol puro. Otra nueva destilacion será suficiente las más veces para obtener, como primer producto aquella, miéntras que en la retorta quedará alcohol puro.

Sí manipulásemos, por el contrario, sobre una mezcla más rica en sulfuro de carbono, las primeras porciones destiladas arrastrarán á la vez que el sulfuro, la totalidad del alcohol y permanecerá aquel casi puro al finalizar la operacion. La experiencia demuestra que sucede así; y es un resultado notable, porque demuestra á la

vez, que el líquido más volátil puede pasar el último en las destilaciones si su masa es predominante. En esta circunstancia, por otra parte, las primeras porciones destiladas se aproximan como ántes, á la mezcla inseparable y á ella se llega por destilaciones sucesivas.

Los hechos que acabo de exponer son de aplicacion general, por más que se hayan desconocido á veces y tomado en más de una ocasion mezclas inseparables de punto de ebullicion fijo, por productos definidos.

No es esto decir sea imposible aislar en otras condiciones semejantes mezclas formadas á la presion ordinaria; será suficiente operar á otra presion, en el vacío p. e. Cuando la presion exterior varía, la temperatura de ebullicion cambia: ahora bien, las tensiones del vapor no lo verifican proporcionalmente á su temperatura para los dos líquidos; por el hecho del descenso de temperatura, la del ménos volátil se debilita en general más que la del más volátil y en este caso se hace posible cierta separacion.

Hasta aquí hemos hablado de las mezclas diversas de dos líquidos, caso el más sencillo y en el que la teoría puede establecerse, con más certidumbre, fundándose en datos experimentales. Pero no es dudoso que hechos de igual naturaleza, al ménos como de significacion general, se presentan en las de tres, cuatro ó más líquidos.

Sentados estos principios, vamos á aplicarlos á separar por destilacion los bromuros que se forman con los carburos condensados: me refiero á los obtenidos en la destilacion del acetato de sosa.

La mezcla de estos bromuros empieza á hervir, segun lo tenemos dicho, hácia 130°; se recoge el líquido que pasa en los primeros momentos; la temperatura se eleva poco á poco y llega bien pronto á 135°: desde este instante se separa el líquido destilado, se continúa la destilacion y el producto se recoge separadamente:

un segundo líquido pasa desde	135 á 145°
un tercero de	145 á 150°
un cuarto de	150 á 160°
un quinto de.	160 á 170° próximamente,
y por último, un sexto líquido de . . .	170 á 185° proximamente.

Mas allá de este límite y en las condiciones que manipulamos, los productos experimentan una descomposicion parcial.

El primer líquido (hasta 135°) es muy rico en bromuro de étileno y contiene pequeñas cantidades del de propileno y carburos superiores.

El segundo (135° á 140°) es una mezcla de estos dos bromuros en proporciones casi iguales, con algunos indicios de los demás.

El tercero (145° á 150°) contiene sobre todo, bromuro de propileno.

El cuarto (150 á 160°) es una mezcla de bromuro de propileno y de butileno, con indicios del de etileno, amileno y de los otros ménos volátiles.

El quinto (160° á 170°) es rico sobre todo en bromuros de butileno.

Finalmente, el sexto (170° á 180°) es una mezcla de los bromuros de butileno y amileno, impurificado por alguna pequeña cantidad de productos más ó ménos condensados.

En cuanto á los más condensados, permanecen en su mayor parte en la retorta; si se les quiere aislar, es necesario proceder á su destilacion en el vacío, de modo que descienda la temperatura á que hierven por bajo de la de su descomposicion; mas de esto no nos ocuparemos más.

El conjunto de las operaciones precedentes, dirigidas con el conocimiento prévio de los puntos de ebullicion de los diversos bromuros, constituye lo que llamaré *primera série de destilaciones*. No da lugar á separacion alguna absoluta, pero sí á sistemas nuevos, relativamente más sencillos que la mezcla primitiva. En algunos predomina un bromuro determinado: tal sucede en el primero, tercero y quinto de los líquidos recogidos, miéntras que en los otros se hallan aquellos en cantidades notables, aunque acompañados de los demas en pequeña proporcion.

Se trata ahora de separar cada uno de los bromuros de etileno, propileno, butileno y aun del de amileno, al estado de pureza, á cuyo fin se opera de la manera siguiente con el objeto de perder el menor producto posible.

Se empieza por tratar desde luégo los sistemas más complejos, es decir, el segundo, cuarto y sexto líquido.

El segundo contiene una mezcla de bromuros de etileno y propileno con algunos indicios de los de carburos superiores, se le somete á la destilacion: este se habia recogido entre 135° y 145°, y ahora empieza á hervir á 130°, punto más bajo que el precedente. porque ántes el de ebullicion inicial estaba elevado por su mezcla

con productos más fijos. Durante la segunda destilacion, la temperatura se eleva poco á poco, se recoge el líquido que pasa de 130° á 135°, que es rico en bromuro de etileno, y se le reune con el primero de la primera destilacion. Entre 135° y 145° pasa una mezcla de bromuros de etileno y propileno, que se deja á un lado; de 145° á 150° lo verifica otro en el cual domina el bromuro de propileno, se le reune con el tercer líquido obtenido á igual temperatura de los de la primera série de destilaciones; finalmente se arroja lo que queda en la retorta y que hierve á más de 150°.

Se someten el cuarto y sexto líquidos á igual tratamiento y se obtendrá para cada uno de ellos tres productos principales y un resíduo: en uno predomina el bromuro más volátil, el otro es una mezcla, y en el tercero existe en mayor cantidad el bromuro ménos volátil; los liquidos obtenidos se reunen con sus semejantes y que se habian separado de la primera série de destilaciones. El conjunto de esta nuevas operaciones constituye lo que llamaré *segunda série de destilaciones*, la cual no da lugar aún á separacion alguna absoluta.

Tenemos ahora dos categorías de líquidos, á saber:

Primera categoría. El primero, tercero y quinto líquido de la primera série de destilaciones, á los cuales se han reunido los productos análogos de la segunda série; en estos tres líquidos se hallan concentrados los bromuros de etileno, propileno, y butileno. El de amileno puede concentrarse de una manera análoga á beneficio de los últimos productos del sexto líquido primitivo.

Segunda categoría. Mezclas diversas recogidas en la segunda série de destilaciones: la purificacion de los cuerpos contenidos en estas es casi impracticable bajo la presion ordinaria, y por tanto pueden comprenderse entre las llamadas inseparables. Podriamos, es cierto, destilarlas en el vacío, pero en general se prefiere despreciarlas.

Por el contrario, los líquidos de la primera categoría se someten á nuevos tratamientos que constituyen la *tercera série de destilaciones*, y mediante los que los productos obtenidos, si no absolutamente puros, lo son en un grado de aproximacion grande. Para conseguirlo, se redestilan separadamente, recogiendo el producto á la temperatura de ebullicion de cada bromuro reputado puro. De este modo se obtiene:

1.° Bromuro de etileno poco abundante.

2.° Bromuro de propileno, que lo es mucho.

3.° y 4.° Bromuros de butileno y amileno en cantidad notable.

Se efectua una destilacion última á punto fijo, sobre cada uno de estos bromuros (*cuarta série de destilaciones*). Y entónces la separacion se completa tan exactamente como lo permite el método. Por otra parte, téngase como un tipo de lo que conviene hacer en todos los casos en que se quiere resolver un sistema que contenga muchos líquidos volátiles. Sin embargo, para que la separacion sea completa es necesario valerse de la destilacion en el vacío de cada una de las mezclas inseparables, y ejecutar la misma operacion sobre los líquidos que se descompongan á la presion ordinaria. Despues de haber comprobado su composicion y sus propiedades, es de importancia trasformarlos en nuevos compuestos característicos, y particularmente reproducir puros los carburos de hidrógeno que los formen y que se han llegado á separar de todos los demas. Esta es, en efecto, la prueba capital en toda investigacion sintética, pues que nosotros razonamos sobre la formacion del carburo de hidrógeno y no sobre la de sus derivados. Consiste el método, en tomar cada bromuro é introducirle en un tubo con cobre, agua y ioduro potásico; se le cierra y calienta hasta 275° por quince ó veinte horas, y de este modo se obtiene el carburo regenerado; se le analiza y somete á una série de pruebas características.

El etileno puede combinarse con el ácido sulfúrico concentrado y despues trasformarse en etilsulfato de bárita cristalizado; este último en éter benzóico y finalmente, en alcohol.

El propileno de los acetatos puede cambiarse asimismo en ácido propilsulfúrico, en propilsulfato de barita, en éter propilbenzóico, etc.

Por este método conseguimos buen éxito en la prueba de la identidad de los carburos de los acetatos con $C^{2n} H^{2n}$ ya conocidos, y cuya constitucion está bien establecida; con esto mismo demostramos la condensacion del formeno naciente y la naturaleza unitaria de los carburos que resultan de esta condensacion.

El carácter de las aplicaciones sintéticas al cual da lugar el principio de las condensaciones simultáneas, está aquí evidentemente manifiesto. Es verdad que cada uno de los productos es ménos abundante en este caso que en el de las directas; pero, por compensacion, la multiplicidad de los formados en virtud de una misma ley general, y que puede llegar á ser á la vez orígen de nuevas formaciones, da al método una fecundidad, digamoslo así, ilimitada.

LECCION VIGÉSIMATERCERA.

CONDENSACION POR ADICIONES.—MÉTODOS GENERALES.

Sumario.—Suma de dos cuerpos dotados de una funcion simple y tomados dos á dos, tales como los carburos, alcoholes, aldehidos, ácidos, álcalis, radicales, etc.—Observacion sobre el límite de estas sumas.

Procedimientos de adiccion.—Combinacion directa é inmediata; directa y progresiva.—El calor la acelera.—Formacion de los éteres.—Síntesis de los cuerpos grasos.

Combinacion indirecta bajo la influencia del estado naciente.—Un cuerpo naciente combinado con otro libre.—Los éteres.—Síntesis del ácido benzóico.

El método de adicion consiste en reunir dos principios carbonados, de manera que se obtenga un compuesto único con todo el carbono de los dos cuerpos primitivos. Los métodos de condensacion, de que ya hemos expuesto sus fundamentos, no son en el fondo más que casos particulares comprendidos en este, ó sea cuando los dos que se reunen son idénticos.

Conforme con la marcha seguida hasta aquí en la exposicion de los métodos de síntesis, citaremos desde luégo algunos ejemplos de suma, elegidos entre las funciones principales y destinados á hacer ver la extension del método actual; despues indicaremos los procedimientos con cuyo auxilio pueden realizarse las adiciones. Trataremos de seguida de la significacion general de los mismos bajo el punto de vista de la mecánica química y de la constitucion de las sustancias resultantes; finalmente, los aplicaremos en particular á diversos casos interesantes.

En general, es posible sumar dos á dos todos los cuerpos dotados de una funcion química simple, es decir, los carburos, los alcoholes, los aldehidos, los ácidos y los álcalis.

Pasemos revista á estos diversos casos.

Se pueden sumar los elementos de un carburo de hidrógeno con los de otro, de dos maneras diferentes: ya se unen los dos pura y simplemente, cuyo fenómeno tiene lugar para el etileno y propileno, que dan el etilpropileno:

$$C^4H^4+C^6H^6=C^{10}H^{10}.$$

Ya el carbono se suma con cierta eliminacion de hidrógeno efectuada en el mismo momento; este fenómeno tiene lugar para

el hidruro de etileno y el de amileno, que uniéndose al estado naciente producen el etilamilo:

$$C^4H^6+C^{10}H^{12}—H^2=C^{14}H^{16}.$$

El último caso es el más general, como lo hice observar al hablar de los métodos de condensacion, y recordaré á la vez que en dicha ocurre citar muchos ejemplos comparables á los que nos ocupan. Vimos en efecto, dos moléculas de amileno combinarse íntegramente produciendo otra de diamileno:

$$C^{10}H^{10}+C^{10}H^{10}=C^{20}H^{20};$$

mientras que por el contrario dos de formeno combinadas con eliminacion de hidrógeno, engendran el acetileno;

$$C^2H^4+C^2H^4—H^6=C^4H^2.$$

Los principios que sentamos entónces (pág. 192) para explicar la condensacion progresiva del formeno y otros carburos, son exactamente los mismos que presiden la reunion de dos diferentes por vía de adicion.

En vez de reunir dos carburos pueden sumarse dos alcoholes; en este caso no hay combinacion integra, puesto que se separan los elementos del agua; así, el alcohol ordinario y el metílico dan el éter etilmetílico:

$$C^4H^6O^2+C^2H^4O^2—H^2O^2=C^6H^8O^2.$$

Este contiene la totalidad del carbono de los dos alcoholes generadores. Es de observar aquí, que el éter precedente y los cuerpos del mismo órden, pueden considerarse como formados por la combinacion íntegra de un carburo de hidrógeno con un alcohol, puesto que un carburo no difiere del alcohol correspondiente sino por los elementos del agua:

$$C^4H^4+C^2H^4O^2 \quad C^6H^8O^2.$$

De igual modo es posible combi ar dos aldehidos uno con otro colocándolos en condiciones especi es; aquí tambien hay eliminacion de los elementos del agua. Esto es lo que sucede cuando se une el aldehido ordinario con el benzóico:

$$C^4H^4O^2+C^{14}O^6O^2—H^2O^2=C^{18}H^8O^2.$$

El cuerpo obtenido es tambien un aldehido, el cinámico ó sea la esencia de canela.

Se puede, asimismo, combinar un aldehido con un alcohol: para ello es suficiente disolver el ordinario en el alcohol absoluto para que haya produccion de calor; al cabo de algun tiempo el líquido contiene un compuesto, ántes *acetal*, pero que prefiero denominar *aldehido dietílico*:

$$C^4H^4O^2+2C^4H^6O^2—H^2O^2=C^{12}H^{14}O^4.$$

El nuevo cuerpo contiene todo el carbono de los que le originaron, con pérdida de los elementos del agua.

Lleguemos á la funcion ácida. Es dado combinar como lo demostró Gerhardt, los ácidos entre sí; el acético y benzóico dan por su union el aceto-benzóico:

$$C^{14}H^6O^4+C^4H^4O^4—H^2O^2=C^{18}H^8O^6,$$

el cual tiene todo el carbono de los ácidos primitivos, pero ha perdido cierto número de equivalentes de agua.

Otro caso muy importante es aquel en el que se combinan los ácidos con los alcoholes ó sea el de la formacion de los éteres compuestos. El ácido benzóico y el alcohol ordinario, producen p. e. el éter benzóico con separacion de los elementos del agua:

$$C^{14}H^6O^4+C^4H^6O^2—H^2O^2=C^{18}H^{10}O^4.$$

Este resultado debe considerarse como la union del ácido con el carburo correspondiente al alcohol:

$$C^{14}H^6O^4+C^4H^4=C^{18}H^{10}O^4;$$

cuya adicion del carburo al ácido, se realiza directamente con los hidrácidos.

Citemos aún las combinaciones de la glicerina con los ácidos y particularmente en los cuerpos grasos neutros, cuya síntesis entra en los fenómenos de adiccion que nos están ocupando.

Es posible p. e. sumar al carbono de la glicerina el de 1 equivalente de ácido esteárico.

$$C^6H^8O^6+C^{36}H^{36}O^4—H^2O^2=C^{42}H^{42}O^8;$$

al de 2 equivalentes de ácido esteárico.

$$C^6H^8O^6+2C^{36}H^{36}O^4—2H^2O^2=C^{78}H^{76}O^{10}$$

por fin, el de 3 equivalentes del mismo ácido;

$$C^6H^8O^6+3C^{36}H^{36}O^4—3H^2O^2=C^{114}H^{110}O^{16},$$

cuyo último compuesto no es otro que la estearina natural. Se vé por este ejemplo cuánto se eleva la condensacion del carbono en los compuestos susceptibles de formarse por via de adicion.

Se pueden combinar los ácidos con los aldehidos. Tal es, por ejemplo, el aldehido diacético

$$C^4H^4O^2+2C^4H^4O^4-H^2O^2=C^{12}H^{10}O^8$$

Este compuesto contiene todo el carbono de los generadores; habiéndose eliminado el agua en su formacion.

Por la union de un ácido y un aldehido es posible obtener, segun las condiciones, dos órdenes de compuestos, ya uno secundario y poco estable, tal que el precedente, ya, por el contrario, uno unitario como el ácido láctico, formado por la reunion del fórmico y del aldehido:

$$C^4H^4O^2+C^2H^2O^4=C^6H^6O^6.$$

Y continuando bajo este punto de vista el exámen de las diversas funciones químicas, indicaré que se pueden combinar los álcalis con los alcoholes; de este modo es como la anilina y el alcohol ordinario se combinan directamente, con separacion de agua, produciendo la etilanilína;

$$C^{12}H^7N+C^4H^6O^2-H^2O^2=C^{16}H^{11}N;$$

cuyo cuerpo contiene todo el carbono de los dos primitivos; puede considerársele tambien como la union de dicha base con el carburo correspondiente al alcohol:

$$C^{12}H^7N+C^4H^4=C^{16}H^{11}N.$$

Se consigue igualmente unir los álcalis con los aldehidos, asi que se conocen diversos productos resultado de la union directa de la anilina con su aldehido.

La formacion de las sales por la combinacion de las bases con los ácidos es uno de los casos de adicion más sencillos y regulares.

Aquí la combinacion es íntegra y no hay en general separacion de oxígeno ni de hidrógeno. El ácido acético y la anilina, p. e., se unen integramente y producen el acetato de anilina:

$$C^{12}H^7N+C^4H^4O^4=C^{16}H^{11}NO^4.$$

Terminaré esta enumeracion recordando que los ácidos se conducen de una manera idéntica á los álcalis; que los radicales metálicos compuestos pueden unirse ya con los alcoholes nacientes, ya

con los ácidos, etc. etc.; mas creo innecesario extenderme más, porque los ejemplos citados satisfacen ámpliamente y demuestran la generalidad del método por adicion. En resúmen, puede decirse que un compuesto orgánico cualquiera, dotado de una funcion simple, llega á combinarse con otro compuesto cualquiera, dotado tambien como el primero de idéntica funcion.

Sin embargo, estas adicciones no se producen ilimitadamente; lo que las limita á *priori* es el grado de atomicidad de los cuerpos que se quieren reunir y el carácter de esta. Aquí hay una cuestion muy importante y que exige grande extension, pero no puedo, sin salirme del cuadro de las lecciones de este año, tratarla con los detalles convenientes.

Examinemos ahora por medio de qué procedimientos podremos realizar la adicion de los compuestos orgánicos: los métodos de adicion no son otra cosa que los de combinacion directa ó indirecta. Aquella puede ser directa y efectuarse instantáneamente como la de los álcalis con los ácidos; pero en la generalidad de los casos no sucede esto, sino que se efectúa con lentitud. Si p. e. se hace una mezcla de ácido acético y alcohol y se titula el ácido libre que hay en el líquido, inmediatamente despues de mezclarlos, se ve que permanece igual en peso al que se empleó; ninguna reaccion parece tiene lugar. Repitiendo la misma operacion un dia despues, se halla que la cantidad de aquel ha disminuido en una centésima ó centésima y media, segun la temperatura; al dia siguiente se comprueba una nueva disminucion y así continuando. Mas ya al cabo de ocho dias la combinacion empieza á detenerse y despues de muchos años no es aún completa. La marcha progresiva de esta combinacion puede representarse por una curva hiperbólica, de tal manera que llegue á su límite al cabo de un tiempo indefinido; y seguramente en la práctica se observa que despues de dos ó tres años la mezcla no ha experimentado más que variaciones insensibles.

Estos fenómenos son aplicables á multitud de trasformaciones naturales efectuadas en los seres vivos y en las materias orgánicas, y son, por el contrario, muy diferentes de los que estamos acostumbrados á observar en Química mineral, en que se consideran casi como instantáneas; no obstante, en dicha ciencia hay muchos efectos lentos comparables á los precedentes, pero poco estudiados aún.

Examinemos de qué manera puede activarse la reaccion, es de-

cir, producir el éter acético en algunas horas. Es suficiente introducir la mezcla del ácido y del alcohol en un tubo cerrado á la lámpara, calentar despues hasta 200 ó 250°, evitando llegar á la temperatura á la cual el calor descompondria el cuerpo que se somete al experimento. Pasadas tres ó cuatro horas, la reaccion está casi terminada; las dos terceras partes del ácido se han combinado con el alcohol, oponiéndose el agua que se forma á una saturacion más completa.

Entre los numerosos ejemplos de combinaciones de este género pueden citarse aún las de los ácidos grasos y la glicerina, que dan las grasas naturales. Así, la estearina resulta de la union del ácido esteárico con la glicerina:

$$C^6H^8O^6+3C^{36}H^{36}O^4-3H^2O^2=C^{114}H^{110}O^{12}.$$

Se obtiene combinando directamente bajo la influencia del calor 1 equivalente de glicerina triatómica, con 3 equivalentes de ácido esteárico.

Por el contrario, el método de combinacion directa no se aplica á la union de los carburos de hidrógeno entre sí ó con los ácidos orgánicos. De este modo la benzina calentada con ácido acético en un tubo cerrado á la lámpara, aún á la más alta temperatura, no experimenta modificacion alguna; la combinacion directa es imposible, siempre que los dos cuerpos estan dotados exactamente de las mismas funciones químicas; en este caso hay que recurrir al estado naciente.

Este puede ponerse ên juego por diversos procedimientos:

1.° Puede combinarse un cuerpo naciente con otro libre.

2.° Pueden reunirse dos cuerpos nacientes por doble descomposicion:

3.° Pueden, finalmente, unirse dos cuerpos nacientes en condiciones más generales que las de doble descomposicion y comparar aquellas á las que hemos recurrido para efectuar la condensacion directa ó simultánea de los carburos de hidrógeno.

Tomemos algunos ejemplos con el fin de demostrar con más claridad, cuál es el principio sobre que descansan los procedimientos que ponen en juego el estado naciente y sea desde luégo la reaccion de un cuerpo en dicho estado sobre otro libre; empleemos el alcohol y el ácido acético. Hemos visto hace poco que se combinan con cierta lentitud, sobre todo á la temperatura ordinaria; mas si en lugar de ponerlos en presencia al estado libre, se

hace intervenir uno de ellos al estado naciente, las cosas pasan de otro modo y la combinacion es inmediata. Con este fin podemos obtener el ácido acético por diversas vías; p. e., con el auxilio de un compuesto susceptible de regenerarle bajo la influencia del agua, tal como el cloruro acético, $C^4H^3ClO^2$. Tratado por él agua se desdobla en los ácidos clorhídrico y acético:

$$C^4H^3ClO^2 + H^2O^2 = C^4H^4O^4 + ClH.$$

Por esta propiedad produce al contacto del zinc, como veis, vapores blancos abundantes. Para comprobarlo, basta proyectar algunas gotas del cloruro en aquella; siendo más denso que el agua é insoluble, desciende al fondo del vaso, mas la reaccion empieza al momento; la temperatura se eleva y el líquido entra en ebullicion. Terminada esta, es fácil asegurarse que el líquido tiene en disolucion los dos ácidos indicados. Podemos pues emplear el cloruro acético como manantial de ácido acético naciente y haciéndole actuar sobre el alcohol, sé obtendrá éter acético y ácido clorhídrico, segun una reaccion equivalente á la anterior:

$$C^4H^3ClO^2 + C^4H^6O^2 = C^8H^8O^4 + HCl.$$

Este es un método general de preparacion de éteres, fundado en la union recíproca de los alcoholes y cloruros ácidos.

Para hacer el experimento, se deja caer el cloruro acético gota á gota en el alcohol colocado en el fondo de una retorta tubulada; la reaccion se produce con viveza y cuando ha terminado, se destila el líquido para obtener el éter acético. Observemos que en esta operacion se forma éter clorhídrico, á la par que el acético, á consecuencia de la reaccion del ácido clorhídrico naciente sobre el alcohol, lo que explica por qué este debe emplearse en esceso.

He aquí ahora un ejemplo de cuerpos que no reaccionan de modo alguno uno sobre otro al estado libre, pero que se combinan al estado naciente, el cual nos le proporcionan la benzina y el ácido carbónico. Si se hace actuar este naciente sobre aquella libre, hay combinacion y se obtiene ácido benzóico:

$$C^{12}H^6 + C^2O^4 = C^{14}H^6O^4.$$

Esta notable reaccion ha sido descubierta hace poco por Harnitz-Harnitzky.

El cuerpo por medio del que se obtiene el ácido carbónico naciente en esta ocasion, es el gas cloroxicarbónico ó mejor dicho, el

oxicloruro carbónico, cuyo gas es ácido carbónico en el que 2 equivalentes de oxígeno están sustituidos por 2 de cloro:

$$C^2O^4 - 2O + 2Cl = C^2O^2Cl^2.$$

Tratado por el agua ó por los álcalis, da ácido clorhídrico y carbónico:

$$C^2O^2Cl^2 + H^2O^2 = C^2O^4 + 2HCl.$$

Si en lugar de operar con el agua, se actúa con la benzina, la reaccion es análoga, aunque más lenta y exigiendo el concurso de cierta temperatura; desde luego produce cloruro benzóico:

$$C^{12}H^6 + C^2O^2Cl^2 = C^{14}H^5ClO^2 + HCl.$$

Tratando este cloruro por el agua ó por un álcali, se origina dicho ácido:

$$C^{14}H^5ClO^2 + H^2O^2 = C^{14}H^6O^4 + HCl.$$

He aquí, pues, el ácido benzóico formado por síntesis con la benzina y el ácido carbónico naciente.

LECCION VIGÉSIMA CUARTA.

CONDENSACION POR ADICION.—MÉTODOS GENERALES.

(Continuacion).

Sumario.—Adicion de dos cuerpos al estado naciente.

Cuatro procedimientos.—Dobles descomposiciones.—Principio de este método.—Aplicacion á la formacion de los éteres.

Williamson generaliza el método.—Constitucion del éter ordinario.—Eteres mixtos.—Detalles de la experiencia.

Gerhardt prepara los ácidos dobles y los anhídridos.—De este modo se combinan dos cuerpos dotados de una funcion cualquiera.

Vamos á continuar hoy el estudio del método de adicion; réstanos examinar el caso muy general é interesante en el cual los dos cuerpos que se desea reunir, intervienen ámbos al estado naciente.

Para ello, diversos procedimientos pueden ponerse en práctica; indicaré cuatro principales que exigen la formacion de los dos cuerpos nacientes en un mismo medio, pero con circunstancias especiales:

1.° Los cuerpos en dicho estado son producidos por dos reacciones independientes la una de la otra, que tienen lugar sobre dos sustancias diversas. Tal es el caso de la formacion de una acetona mixta, producida por la descomposicion de la mezcla de dos sales, como un acetato y un butirato, capaces de originar dos acetonas simples.

2.° O son producidos con el auxilio de un reactivo comun que actuando á la vez sobre dos cuerpos distintos, no forma una combinacion preliminar con ninguno de ellos. Tal es el caso de la formacion de un carburo mixto por la accion del sodio sobre la mezcla de dos éteres iohídricos.

3.° O són producidos en una sola reaccion sobre una sola sustancia. Como es el caso del éter acético, producto de la oxidacion del éter ordinario.

4.° Finalmente, que es el procedimiento más cómodo y más usado, los dos cuerpos son producidos por una reaccion en la cual se oponen al uno y otro otros dos cuerpos, destinados á proporcionar cada uno de aquellos al estado naciente: esta es la doble descomposicion.

Voy á extenderme particularmente sobre este último procedimiento, en razon á la importancia de sus aplicaciones. El principio en que se funda es el siguiente: cuando dos cuerpos no tienen afinidad suficiente, uno sobre el otro al estado libre, se determina su combinacion empeñándolos de antemano en otras dos antagonistas. Se procede en general de tal modo, que estas contengan dos elementos minerales capaces de actuar entre sí á baja temperatura, con formacion de un compuesto mineral muy estable, y cuya produccion, si se efectúa por medio de elementos aislados, daria lugar á un desprendimiento considerable de calor. En el momento de la reaccion, los elementos orgánicos, en vez de quedar libres, se combinan igualmente y dan orígen al cuerpo cuya produccion se trata de realizar.

¿Cuáles seran los elementos minerales que opondremos de esta manera en las combinaciones? El oxígeno é hidrógeno, que ya contienen las sustancias orgánicas, no llenan las condiciones deseadas. Y no es decir con esto que su combinacion al estado libre no sea capaz de dar lugar á un desprendimiento de calor considerable; pero las afinidades recíprocas de ellos no son eficaces para determinar tal efecto, quiero decir, á una temperatura tan poco elevada como á la que subsisten las materias orgánicas, puesto que no se unen al estado libre, sino hácia la del rojo; su reaccion recíproca, cuando están empeñados en las materias orgánicas, no tiene lugar en la mayor parte de los casos á otra más baja. Tal parece ser la razon por la que las acciones directas entre dos compuestos orgánicos de igual funcion química no se verifican en general á baja temperatura. Los vegetales, es cierto, originan reacciones de este órden bajo la influencia de la luz solar, pero el mecanismo íntimo de la Química vegetal, no está aún descifrado En nuestros laboratorios, para obtener á baja temperatura semejantes reacciones, es necesario reemplazar, ya el oxígeno, ya el hidrógeno, ya las dos á la vez, por otros capaces de reaccionar más fácilmente entre sí. Hé aquí por qué se empieza reemplazando el oxígeno ó el hidrógeno por el cloro ó por otro cuerpo electro-negativo, como el bromo ó iodo, en uno de los principios que se quieren sumar, en tanto que en el otro se reemplaza el elemento contrario, hidrógeno ú oxígeno, por otro electro-positivo, tal como un metal, potasio, sodio, zinc, plata, etc. Se ponen en contacto los dos nuevos compuestos, y la afinidad del cloro para el metal determina la reaccion. Unas veces es inmediata, otras es

necesario facilitarla mediante una ligera elevacion de temperatura, y se obtiene de este modo un compuesto mineral muy estable, un cloruro, un bromuro, etc.; al mismo tiempo, y bajo la influencia de la fuerza viva que resulta de esta combinacion, las dos moléculas orgánicas, asociadas anticipadamente con cada uno de los elementos de este cloruro, se reunen en un solo compuesto. Nos valdremos de algunos ejemplos que hagan ver todas las manipulaciones de este método.

Empecemos por la formacion de los éteres compuestos y veamos cómo podemos producirlos de una manera instantánea: sea el éter benzóico resultante de la union del ácido benzóico con el alcohol; reemplacemos desde luego el ácido por un cuerpo más eficaz, el cual será el cloruro ácido correspondiente, el cloruro benzóico. Como lo han demostrado Liebig y Wöhler, este cuerpo, $C^{14}H^{5}ClO^{2}$, es el ácido benzóico anhidro, $C^{14}H^{5}O^{3}$, en el que 1 equivalente de oxígeno se encuentra reemplazado por 1 equivalente de cloro; basta tratarle por el agua ó por un álcali para regenerar el acido benzóico:

$$C^{14}H^{5}ClO^{2}+H^{2}O^{2}=C^{14}H^{6}O^{4}+HCl.$$

Este cloruro es, pues, un manantial útil de ácido benzóico naciente, estando modificado por la introduccion de una molécula especial activa. En cuanto al alcohol, le sustituiremos por el alcoholato de sosa, $C^{4}H^{5}NaO^{2}$; es decir, por el alcohol, en el cual 1 equivalente de hidrógeno está reemplazado por otro de sodio. Tratado por el agua este compuesto, regenera inmediatamente al alcohol:

$$C^{4}H^{5}NaO^{2}+H^{2}O^{2}=C^{4}H^{6}O^{2},NaO,HO.$$

Representa, pues, un manantial de alcohol naciente, en el cual aquel se halla igualmente modificado por la introduccion de una molécula especialmente activa.

Coloquemos en presencia los dos cuerpos, cloruro y alcoholato; el cloro y el sodio, elementos antagonistas, capaces de reaccionar aún á la temperatura ordinaria, se combinan al momento; el alcohol y el ácido benzóicó nacientes, producidos á la par, lo verifican á su vez y engendran el éter benzóico. Esta doble reaccion puede expresarse por la fórmula siguiente:

$$C^{14}H^{5}ClO^{2}+C^{4}N^{5}NaO^{2}=NaCl+C^{18}H^{10}O^{4}.$$

Observemos que el nuevo compuesto contiene la totalidad del carbono, el hidrógeno y oxígeno de los dos cuerpos generadores.

Es posible alcanzar idéntico resultado por reacciones inversas de las que acabamos de ejecutar entre el cloruro benzóico y el alcoholato de sosa, es decir, podemos introducir el cloro ó el bromo en el alcohol en lugar del oxígeno y el metal en el ácido benzóico en vez del hidrógeno; en otros términos, es posible manipular sobre el benzoato de sosa, $C^{14}H^5NaO^4$, y sobre el éter bromhídrico, C^4H^5Br.

La equivalencia entre el benzoato y el ácido benzóico es evidente; pero la del éter bromhídrico y el alcohol necesita explicarse. Este éter deriva del alcohol combinado con el ácido bromhídrico, con eliminacion de agua; es alcohol C^4H^5O,HO, en el cual el bromo reemplaza al oxígeno, C^4H^5Br; con igual razon que el cloruro benzóico, $C^{14}H^5ClO^2$ es ácido benzóico, $C^{14}H^5O^3,HO$, en el cual el cloro reemplaza al mismo elemento. Dicho éter es, en efecto, susceptible de dar alcohol naciente, fijando agua bajo ciertas influencias:

$$C^4H^5Br+H^2O^2=C^4H^6O^2+HBr,$$

reaccion á su vez comparable en principio á aquella por medio de la que el cloruro benzóico se trasforma en ácido:

$$C^{14}H^5O^2Cl+H^2O^2=C^{14}H^6O^4+HCl.$$

En resúmen, podemos obtener el éter benzóico haciendo reaccionar el éter bromhídrico sobre el benzoato de sosa; pero la reaccion es más difícil de alcanzar que antes. Si nos limitamos á poner los dos cuerpos en contacto, no hay combinacion; es indispensable introducirlos en un tubo cerrado que se calienta en seguida hasta una temperatura próxima á 150 ó 200°, y en estas condiciones se produce aquella por medio de un mecanismo análogo al anterior, dando orígen á dos cuerpos equivalentes, es decir, al bromuro de sodio y al éter benzóico:

$$C^{14}H^5NaO^4+C^4H^5Br=NaBr+C^{18}H^{10}O^4.$$

En virtud de una reaccion semejante es como se verifica la síntesis de la esencia de mostaza, cuyo cuerpo es el éter allilsulfociánico:

$$C^6H^6O^2+C^2HNS^2-H^2O^2=C^8H^5NS^2.$$

La he obtenido por la reaccion del éter alliliodhídrico sobre el cianato sulfurado de potasio:

$$C^6H^5I+C^2KNS^2=KI+C^8H^5NS^2.$$

Es el mismo órden de reaccion que Pelouze aplicaba á la formacion de los éteres, cuando destilaba un éter sulfúrico, un etilsulfato, p. e., con una sal del ácido eterificable. Aquí existe antagonismo entre el sulfúrico que contiene el éter y la base de la sal:

$$C^4H^5O,KO,S^2O^6+C^{14}H^5O^3,KO=2KO,S^2O^6+C^{18}H^{10}O^4.$$

Estos ejemplos demuestran bien cuál es el mecanismo de estas reacciones.

Sentado el principio general, su aplicacion varía segun los casos: se distribuyen los cuerpos minerales antagonistas entre las dos sustancias orgánicas, llevados de las condiciones de estabilidad, y la prontitud de las reacciones entre las materias que se desea reunir. En ciertos casos, será posible con ventaja, segun lo ha demostrado Wurtz, en lugar de oponer las sales de potasa, de sosa, etc., á los compuestos clorados ó bromados, hacerlo con las de plata á los iodados; utilizando aquí la gran facilidad con que se forma el ioduro de plata. La coloracion amarilla que la mezcla toma desde la temperatura ordinaria manifiesta lo eficaz de ésta reaccion. Generalizando el espíritu del método, vése cuán grandes son los recursos, una vez que todos los cuerpos de la escala electro-positiva pueden oponerse uno á uno á los de la electro-negativa.

Hasta aquí hemos combinado dos principios dotados de funciones químicas antagonistas: un ácido y un alcohol p. e.; no hemos hecho en cierto modo más que precipitar afinidades que se hubiesen realizado por sí solas poco á poco, poniendo los cuerpos en contacto. Las aplicaciones de que nos vamos á ocupar ahora, son ménos fáciles de preveer que las anteriores, porque descansan sobre ideas más profundas y sus consecuencias son, por decirlo así, de una extension ilimitada.

En efecto, el método de las dobles descomposiciones permite igualmente, como lo ha demostrado Williamson, que comprendió el primero su extrema generalidad, este método permite, digo yo, combinar dos principios dotados de la misma funcion química, dos alcoholes, dos aldehidos, etc., y más generalmente, dos de una funcion cualquiera.

La primera aplicacion del método generalizado, ha sido hecha en las investigaciones sobre la constitucion del éter ordinario. Por largo tiempo se discutió, para saber si el éter ordinario debia representarse por la fórmula C^4H^5O, en cuyo caso sería el alcohol deshidratado;

$$C^4H^6O^2 - H^2O^2 = C^4H^4O;$$

ó bien si este éter correspondia á la fórmula $C^8H^{10}O^2$, el cual se encontraría constituido por la union de 2 moléculas de alcohol,

$$C^4H^6O^2 + C^4H^6O^2 - H^2O^2,$$

ó lo que viene á ser lo mismo, por la combinacion del alcohol con el etileno:

$$C^4H^6O^2 + C^4H^4 = C^8H^{10}O^2.$$

El principal argumento de los partidarios de la segunda opinion era sacado de la condensacion del vapor del éter. El carbono en él está, en efecto, dos veces más condensado que el del alcohol; 1 litro de vapor de éter contiene los elementos reunidos de 1 litro de vapor de alcohol y de otro de etileno, opinion que Gay-Lussac emitió el primero hácia 1815.

En 1850 Williamson tuvo la ingeniosa idea de comparar esta segunda fórmula con la de los éteres ordinarios. El acético es un compuesto de alcohol y acido acético, luego el ordinario es comparable con él y se le considera como etil-etílico, es decir, formado de alcohol con el mismo alcohol:

$$\begin{cases} C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 - H^2O^2 = C^8H^8O^4 \\ C^4H^6O^2 + C^4H^6O^2 - H^2O^2 = C^8H^{10}O^2 \end{cases}$$

Las dos fórmulas son semejantes, así como la condensacion y las dos generaciones teóricas.

Esta opinion hizo deducir á cierto autor una consecuencia que habia pasado desapercibida hasta entonces, á saber, que si una molécula de alcohol puede unirse con otra del mismo, igual debia suceder con otra de un alcohol cualquiera. La constitucion del éter ordinario, es entonces un caso particular de un problema más general y más acesible á la experiencia. Se trata de combinar uno con otro dos alcoholes diferentes; si p. e. se combinan el alcohol ordinario con el metílico, se obtiene un eter etilmetílico:

$$C^4H^6O^2 + C^2H^4O^2 - H^2O^2 = C^6H^8O^2$$

y si el mismo método permite obtener el éter ordinario, su constitucion se halla completamente esclarecida. Debemos, pues, combinar dos alcoholes, es decir, dos cuerpos de igual funcion y desprovistos de afinidad directa uno para con el otro.

Para realizar esta descomposicion, Williamson se apoya en el método de las dobles descomposiciones. En uno de ellos reem-

plaza 1 equivalente de hidrógeno por otro de sódio, obteniendo el alcoholato de sosa; mientras que en el otro sustituye 1 de oxígeno por otro de iodo, obteniendo ahora el éter iodhídrico. Colocados en presencia los dos productos, dan lugar á una doble descomposicion, resultando ioduro de sodio y éter etilmetílico:

$$C^4H^5NaO^2 + C^2H^3I = NaI + C^6H^8O^2;$$

que es el compuesto buscado.

Entremos en algunos detalles sobre la forma de ejecutar esta experiencia fundamental: la introduccion del iodo en lugar del oxígeno en el alcohol metílico

$$C^2H^3O, HO...... C^2H^3I,$$

es fácil de conseguir por medio del ácido iodhídrico libre ó naciente :

$$C^2H^4O^2 + HI = C^2H^3I + H^2O^2;$$

y no necesitamos insistir más.

La del sódio en el alcohol ordinario se consigue haciendo actuar directamente el metal sobre el alcohol; la combinacion se efectua al momento, cual lo veis; se desprende hidrógeno y resulta un compuesto cristalino muy puro, que es el alcoholato de sosa. La reaccion en virtud de la cual se produce aquella es análoga en todos sus detalles, á la produccion del hidrógeno, en la del sódio sobre el agua.

$$\begin{cases} C^4H^6O^2 + Na = C^4H^5NaO^2 + H \\ H^2O^2 + Na = NaO, HO + H. \end{cases}$$

En los dos casos es enérgica y la temperatura se eleva. El alcoholato de sosa recientemente preparado, es incoloro, mas al poco tiempo se altera al aire y se colorea en la superficie.

Estos dos cuerpos, alcoholato de sosa y éter iodhídrico, una vez obtenidos, para que tenga lugar su doble descomposicion se les mezcla en una retorta y se eleva ligeramente la temperatura; al momento se eleva esta por la reaccion que tiene lugar y destila el éter etilmetílico. A la temperatura ordinaria, este éter es gaseoso y debe recogérsele en mercurio. Si se le quiere obtener líquido se le condensa mediante una mezcla frigorífica. Resulta de estas experiencias que es posible combinar dos alcoholes, aplicándose igual afinidad, para obtener el éter ordinario, combinando dos mo-

léculas del alcohol correspondiente; basta para ello hacer reaccionar el alcoholato de sosa y el éter iodhidrico:

$$C^4H^5NaO^2, C^4H^5I = C^8H^{10}O^2 + NaI.$$

Queda, pues, perfectamente sentado, en virtud de esta série de reacciones, que la verdadera constitucion del éter simple es precisamente la que acabamos de indicar, no siendo más que un caso particular comprendido en el de los éteres mixtos que resultan de la combinacion de los alcoholes.

El método de Williamson fué bien pronto puesto en práctica por Gerhardt, en la combinacion de los ácidos, combinacion imposible por vía directa, en la mayor parte de los casos.

Sean, p. e., el ácido acético y el benzóico; Gerhardt hace reaccionar el cloruro benzóico $C^{14}H^5ClO^2$, sobre el acetato de potasa, $C^4H^3KO^4$. La tendencia del cloro á combinarse con el potasio, fuerza por decirlo así, á que la reaccion tenga lugar, lo que se verifica inmediatamente con desprendimiento de calor, como veis en este momento.

$$C^{14}H^5ClO^2 + C^4H^3KO^4 = KCl + C^{18}H^8O^6;$$

el ácido aceto-benzóico, $C^{18}H^8O^6$ obtenido por esta vía, representa perfectamente la combinacion de los dos ácidos, tal cual lo indica la siguiente:

$$C^{14}H^6O^4 + C^4H^4O^4 - H^2O^2 = C^{18}H^8O^6.$$

Aún puede procederse de un modo inverso, es decir, emplear el benzoato de potasa y el cloruro acético:

$$C^{14}H^5KO^4 + C^4H^3ClO^2 = KCl + C^{18}H^8O^6;$$

solamente que en un caso la molécula benzóica es electro-positiva y la acética electro-negativa, en tanto que en el otro sucede todo lo contrario; en cuanto al resultado, es el mismo.

Aplicando este método es como dicho químico llegó al descubrimiento de los ácidos orgánicos anhidros, cuerpos de que hasta entónces se habia negado la posibilidad de que existiesen. La reaccion está, por otra parte, calcada en la que produce al éter por la combinacion de dos moléculas de alcohol. Así, tomando cloruro acético y acetato de sosa y mezclándolos en una retorta en cantidad igual por equivalentes, como lo hago ahora mismo, se produ-

ce una reaccion muy viva; cuando ha terminado, se destila el producto y se obtiene el ácido acético anhidro:

$$C^4H^3ClO^2+C^4H^3KO^4=KCl+C^8H^6O^6.$$

En resúmen, veis que es fácil colocar frente á frente y en condiciones favorables á la combinacion, dos cuerpos dotados de la misma funcion química. De esta manera pueden combinarse dos carburos de hidrógeno, dos alcoholes, dos aldehidos, dos ácidos; es posible, igualmente, reunir un cuerpo con otro dotado de funcion diversa. En general, toda molécula orgánica dotada de funcion simple, podrá oponerse á otra de igual funcion, idéntica ó diferente de la primera, de tal modo que se obtenga su combinacion recíproca.

LECCION VIGÉSIMA QUINTA.

CONDENSACION POR ADICION.—MÉTODOS GENERALES.

(Conclusion).

Sumario.—Relaciones entre los compuestos producidos y sus generadores.—Sustitucion del oxígeno é hidrógeno por el cloro.—Sustitucion de estos elementos por un metal.

Procedimientos por medio de los que se introduce un elemento activo en una sustancia orgánica.—Introduccion del cloro.—Adicion; sustitucion del oxígeno; del hidrógeno.

Introduccion de los metales.—Adicion: sustitucion del hidrógeno; del oxígeno.

Límite de las reacciones.—Para cada compuesto es proporcional al número de elementos activos que contiene.

Condiciones generales para que sea posible una doble descomposicion: es necesario que determine desprendimiento de calor, y más generalmente, un acrecentamiento de fuerza viva.

Constitucion unitaria ó secundaria del compuesto obtenido.

Vamos hoy á examinar el método de las dobles descomposiciones bajo el punto de vista del mecanismo químico.

Pasaremos revista á:

1.° Las relaciones que existen entre los compuestos producidos y sus generadores, segun que se reemplaza en estos el oxígeno ó el hidrógeno por un elemento de igual carácter ó por otro antagonista.

2.° Los procedimientos generales mediante los que se introduce un elemento activo en una sustancia determinada.

3.° El límite de las dobles descomposiciones, es decir, el número de equivalentes de uno de los dos cuerpos que puede combinarse con 1 equivalente del cuerpo antagonista.

4.° Condiciones á las que debe satisfacer para que sea posible una doble descomposicion.

5.° Constitucion unitaria ó secundaria de los compuestos obtenidos.

Empecemos por el primer punto:

La introduccion de un principio activo en un compuesto orgánico puede verificarse de dos maneras diferentes; ya reemplazando al hidrógeno, ya al oxígeno; es de importancia distinguir estos dos casos, atendiendo á la relacion entre el elemento introducido y el sustituido.

Tratemos de que sea un elemento electro-negativo y tomemos el cloro p. e.; este puede reemplazar ya al oxígeno, es decir, al elemento electro-negativo, ya al hidrógeno ó sea el electro-positivo. En el primer caso, el del oxígeno, que desempeña un papel igual al suyo, como sucede en el cloruro benzoico . . . . . $C^{14}H^5O^2Cl$ comparable al ácido benzóico anhidro. . . . . $C^{14}H^5O^3$, puede aún considerársele, lo que viene á ser lo mismo, como ácido benzóico unido al clorhídrico con separacion de agua:

$$C^{14}H^6O^4 + HCl - H^2O^2:$$

de igual modo, en el éter clorhídrico. . . . . C^4H^5Cl el cloro reemplaza al oxígeno del alcohol anhidro.. . . . C^4H^5O.

Es decir, que este éter representa al alcohol unido con ácido clorhídrico:

$$C^4H^6O^2 + HCl - H^2O^2.$$

De la misma manera se pueden reemplazar hasta 3 equivalentes de oxígeno en el ácido acético, dando productos de vez en vez más ricos en cloro, segun el grado de sustitucion, pero todos equivalentes al ácido acético anhidro:

$C^4H^3O^3$ (1).
$C^4H^3O^2Cl$.
$C^4H^3OCl^2$ (2).
$C^4H^3Cl^3$.

El primero y tercero son los únicos preparados, y los dos poseen la propiedad que hemos hecho constar para el primero, de dar con las bases ácido acético y un cloruro.

Esta es propiedad general de los cuerpos en que el oxígeno se reemplaza por el cloro; bajo la influencia del agua, de las bases, de los ácidos etc., son suceptibles de reproducir el compuesto oxigenado primitivo, con aumento, en ciertos casos de los elementos de la primera.

Tales cuerpos pueden reaccionar sobre otro principio orgánico, de tal modo que se sume su carbono al de aquel y producen así una combinacion susceptible, en la mayoría de casos, de reproducir

---

(1) Este cuerpo se refiere á una condensacion del carbono doble de la del primer cloruro acético, $C^4H^3ClO^2$.

(2) Igual observacion.

tambien bajo la influencia de los agentes de hidratacion el compuesto oxigenado generador, del clorado. De este modo los que se derivan del cloruro acético reproducirán en general el mismo ácido acético y en este caso, el éter acético, el ácido aceto-benzóico etc.

Suceden los hechos de un modo muy diverso, en los cuerpos en los cuales el cloro sustituye al hidrógeno; es decir, un elemento antagonista, el cuerpo negativo reemplazando al positivo: con el ácido acético p. e. se obtienen, en virtud de una reaccion de este órden, los tres compuestos siguientes:

ácido acético monoclorado . . . . $C^4H^2ClO^3,HO$.
» biclorado. . . . . $C^4HCl^2O^3,HO$.
» triclorado. . . . . $C^4Cl^3O^3,HO$.

Alguno de estos, puesto en contacto con las bases, no reproduce el acético. El primero, p. e., tratado de este modo, da un cloruro y un nuevo ácido, $C^4H^4O^6$, más rico en oxígeno que aquel:

$$C^4H^3ClO^4 + 2KO = KCl + C^4H^3KO^6.$$

Si tratamos de hacer reaccionar el ácido acético clorado sobre otro principio orgánico, segun lo hemos hecho con el cloruro, la reaccion podrá tener lugar igualmente; mas se obtienen compuestos complejos muy diferentes, segun se deriven de un compuesto clorado obtenido por sustitucion del cloro al hidrógeno, en cierto generador, ó bien de otro principio clorado formado por la sustitucion del cloro al oxígeno en el mismo, cual sucede con el cloruro acético y el ácido acético clorado, originados ambos con el ácido acético. En tanto que los derivados del primero reproducen por su hidratacion el ácido acético, $C^4H^4O^4$ con igual titulo que el cloruro mismo; el segundo y sus derivados regeneran otro cuerpo, á saber, el ácido oxiacético, $C^4H^4O^6$.

Hay pues una diferencia bien marcada, dependiente de que el cloro en los dos casos, apesar del diverso orígen, desempeña siempre un sólo papel, el del oxígeno.

Este enunciado merece una atencion particular, como contrario que es á opiniones muy extendidas. Segun mi modo de ver, no es cierto cuando se dice, como se hacía muchas veces en los primeros tiempos de la teoría de las sustituciones, que el cloro ocupando el lugar del hidrógeno en un compuesto, hace el mismo papel de aquel, y que pierde las propiedades de elemento electro-negativo, para adquirirlas de electro-positivo. En realidad el cloro no pierde en modo alguno sus propiedades fundamentales; el compuesto clorado

pone en juego en todos los casos afinidades de otro órden que las del hidrogenado correspondiente. Lo que ha dado lugar á la opinion que combato, es el hecho de que el cloro introducido por vía de sustitucion en un compuesto orgánico, no manifiesta siempre é instantáneamente sus propiedades ordinarias. En una palabra, los compuestos clorados son ya cloruros ácidos descomponibles inmediatamente por el agua á la manera que los de la Química mineral, ya compuestos etéreos comparables á los éteres clorhídricos. Los cloruros ácidos corrèsponden especialmente á los cuerpos modificados por la sustitucion directa del cloro al oxígeno y son susceptibles de reproducirlos por vía de hidratacion, mientras que los éteres clorhídricos representan preferentemente, los cuerpos obtenidos por la sustitucion del cloro al hidrógeno. Pero esta última distincion no tiene nada de absoluta, pues que los éteres clorhídricos mismos corresponden á ciertos generadores oxigenados y los cloruros ácidos á otros hidrogenados. Con igual razon que el éter clorhídrico, derivado del alcohol, el ácido acético clorado puede considerarse como una especie de éter clorhídrico, derivado á su vez, del ácido oxiacético:

$$C^4H^3ClO^4 = C^4H^4O^6 + HCl - H^2O^2.$$

En el fondo, el cloro hace siempre el papel del oxígeno, pero unas veces estas combinaciones poseen caractéres de ácidos, mientras otras de éteres.

Lo que acabamos de decir del cloro es aplicable á los metales y cuerpos electro-positivos: en general, todos pueden reemplazar al hidrógeno ó al oxígeno. Tomemos el caso en que un metal reemplaza al hidrógeno, es decir, á un elemento positivo como él; tal es el alcoholato de potasa, $C^4H^5KO^2$, comparado con el alcohol, $C^4H^6O^2$, tal es una sal comparada á su ácido. Los compuestos de esta especie, sometidos á la influencia de los agentes de hidratacion, reproducen el cuerpo primitivo. Unidos con otros compuestos orgánicos por doble descomposicion ó de otro modo, engendran cuerpos que son las más veces susceptibles de reproducir igualmente, por hidratacion, los primitivos; de este modo los alcoholatos de potasa, etc., reproducen, en general, el alcohol. Mas las cosas suceden de otro modo si se reemplaza el oxígeno por un metal, es decir, un elemento negativo por otro positivo. En este caso, las fórmulas podrán ser comparables, pero las reacciones químicas son muy diferentes. Así en el alcohol ordinario $C^4H^6O^2$ ó C^4H^5O,HO es

posible sustituir el oxígeno por el potasio ú otro metal, como en el potasio-etilo C^4H^5K, el zinc-etilo, C^4H^5Zn, cuerpos que corresponden al alcohol por sus fórmulas y no por sus reacciones; bajo la influencia de los agentes de hidratacion, no originan alcohol, sino hidruro de etileno C^4H^6, ó de otro modo, alcohol desoxidado.

En una palabra, en los compuestos metálicos, la funcion del metal se conserva é imprime su carácter al principio derivado, con igual título y mismas variantes que la funcion y los caractéres del cloro subsisten en los compuestos clorados. Ya se obtiene un compuesto salino formado por la sustitucion del hidrógeno por el metal y comparable con las sales minerales; ya, por el contrario, un compuesto etéreo, que lo es con los radicales metálicos compuestos, es decir, con los éteres de los hidruros metálicos. En el fondo el metal hace el papel del hidrógeno.

Esta discusion es necesaria para concebir bien el mecanismo de las dobles descomposiciones; regla general, todas las veces que se quieran asociar dos cuerpos capaces de ser reproducidos en seguida por la destruccion de su combinacion, se debe reemplazar un elemento por otro dotado de igual carácter, uno negativo como el oxígeno por otro negativo tambien, como el cloro, ó bien uno positivo, como el hidrógeno, por otro positivo tambien, como un metal.

Vamos ahora á estudiar los métodos mediante los que los elementos activos, es decir, el cloro y los metales, pueden introducirse en las sustancias orgánicas.

Para el primero puede conseguirse por tres diferentes; por adicion, por sustitucion al oxígeno ó al hidrógeno.

El primer método consiste en sumar cloro á la molécula primitiva y es aplicable en gran número de ocasiones p. e. á la mayor parte de los carburos de hidrógeno; haciendo actuar el cloro sobre el etileno, C^4H^4 se obtiene por adicion cloruro de etileno:

$$C^4H^4+Cl^2=C^4H^4Cl^2.$$

Ciertos ácidos se encuentran en idéntico caso; haciendo reaccionar el cloro ó el bromo sobre el ácido fumárico, se obtiene un compuesto bromado, isómero ó idéntico con el ácido succínico bibromado:

$$C^8H^4O^8+Br^2=C^8H^4Br^2O^8,$$

é igual sucede con otros cuerpos.

El segundo método consiste en sustituir por el cloro el oxígeno del cuerpo primitivo. Se funda en general, en la accion recíproca entre el compuesto orgánico y el ácido clorhídrico, libre ó naciente.

El clorhídrico naciente puede derivarse de un cloruro mineral, es decir, de un cuerpo capaz de producirle en contacto del agua y además otro oxigenado. Estos cloruros ácidos son particularmente los cloruros de los metales de las últimas secciones; cloruros de estaño, de arsénico, de antimonio, de fósforo etc. Entre todos ellos, el más generalmente empleado es el percloruro de fósforo, $PhCl^5$, el cual ejerce su accion en dos grados diferentes, segun se sustituye todo el cloro que contiene ó un solo equivalente.

Empezemos por la eliminacion total. El percloruro de fósforo en contacto de un exceso de agua, produce ácido clorhídrico y ácido fosfórico:

$$PhCl^5+5HO=PhO^5+5HCl.$$

La reaccion tiene lugar con una energía y rapidez notables; en razon de esta circunstancia fué propuesto su uso desde luego por Dumas y Peligot, como orígen de ácido clorhídrico naciente, en sus investigaciones clásicas sobre el etal. Mas tarde el mismo reactivo ha sido empleado en Química orgánica en un gran número de casos.

Si p. e. se hace actuar el percloruro de fósforo sobre el alcohol, se produce una reaccion comparable á la que tiene lugar con el agua, es decir, se forma éter clorhídrico y ácido fosfórico, y el eter obtenido C^4H^5Cl, no es otra cosa que alcohol, C^4H^5O,HO, en el que el oxígeno es reemplazado por el cloro.

Operemos esta reaccion en una retorta; como veis es muy violenta; cuando se ha llevado hasta su límite puede representarse por la relacion siguiente:

$$2PhCl^5+5C^4H^6O^2=2PhO^5+5C^4H^5Cl+5HCl.$$

Sin embargo, en realidad, es más complicada que lo que índica la ecuacion anterior, porque el ácido fosfórico naciente, trasforma cierta cantidad de alcohol en éteres fosfóricos ácidos; así que este debe emplearse en exceso.

Haciendo reaccionar el mismo percloruro, sobre el ácido acético, se obtendrá, por una reaccion análoga, cloruro acético.

$$2PhCl^5+5C^4H^4O^4=2PhO^5+5C^4H^3ClO^2+5HCl.$$

Sí nos valemos de un acetato, en vez del ácido libre, se obtiene un cloruro en lugar del ácido clorhídrico tambien libre.

Hasta aquí sólo hemos considerado la accion del percloruro llevada hasta su límite, pero es necesario observar con Gerhardt, que se verifica en dos tiempos y que pueden tomar nacimiento, desde luego, productos de una sustitucion ménos avanzada. Así, sí se descompone el percloruro de fósforo por el agua empleada en cantidad conveniente, resulta oxicloruro de fósforo:

$$PhCl^5+H^2O^2=PhCl^3O^2+2HCl$$

primer término de la sustitucion. Aplicando igual reaccion á los compuestos orgánicos, segun los casos y el grado de resistencia de los cuerpos puede detenerse igualmente en un primer término de cloruracion, término mas fácil generalmente de obtener; no siendo posible pasar de él, sino reiterando la accion ó haciéndola mas enérgica, con el auxilio del calor ó un exceso de percloruro.

Indiquemos algunos ejemplos de estos grados sucesivos en la sustitucion del oxígeno por el cloro.

Si tomamos la glicerina, $C^6H^8O^6$, ó $C^6H^5O^3,3HO$ alcohol triatómico, puede sustituirse en ella el oxígeno en dos reacciones sucesivas, 1, despues 2 y despues 3 equivalentes de cloro. En la primera mediante el ácido clorhídrico libre;

$$C^6H^5ClO^2,2HO = C^6H^7ClO^4;$$

que es la monoclorhidrina, primer éter clorhídrico de la glicerina. Reiterando sobre este cuerpo la accion del mismo ácido libre, ó bien atacando la glicerina por el percloruro de fósforo, se llega á un nuevo término de sustitucion:

$$C^6H^5Cl^2O,HO = C^6H^6Cl^2O^2;$$

que es la diclorhidrina, segundo éter clorhídrico de la glicerina. Otra tercera y última reaccion llevada al extremo con el auxilio de un exceso de percloruro de fósforo, produce la triclorhidrina,

$$C^6H^5Cl^3$$

éter triclorhídrico de la glicerina.

Tal es la progresion mediante la que el cloro reemplaza al oxígeno en los alcoholes.

Demostremos ahora cómo es posible al mismo cuerpo reemplazar al oxígeno en un ácido, en el acético $C^4H^3O^3,HO$. Atacándole por el percloruro de fósforo, sin precaucion especial, se obtiene el

cloruro acético, $C^4H^3ClO^2$, en el cual una tercera parte, solamente, del oxígeno del ácido se encuentra sustituida por el cloro.

Para llevarla más lejos se emplea el cloruro de fósforo en exceso considerable, haciéndole reaccionar sobre el primer cloruro $C^4H^3ClO^2$. La mezcla se introduce en un tubo cerrado y sostenido á la temperatura de 100°, durante algun tiempo. Poco á poco todo el oxígeno del ácido se halla desalojado: finalmente resulta un tricloruro acético, $C^4H^3Cl^3$, cuyo nuevo cuerpo es análogo al cloroformo ó tricloruro fórmico, C^2HCl^3. Sabido es en efecto, que este último es capaz de producir el ácido fórmico, por la sustitucion inversa del oxígeno al cloro.

Los ejemplos que acabamos de exponer representan los tipos de sustitucion del oxígeno por el cloro en los ácidos y alcoholes, dándonos á conocer á la vez, los procedimientos mediante los cuales puede efectuarse tal sustitucion.

Vengamos al tercer método destinado á introducir el cloro en los compuestos orgánicos, es decir, á la sustitucion del hidrógeno por el cloro. Esto se efectúa directamente, sobre todo bajo la influencia de la luz y permite, en general, reemplazar todo el hidrógeno por dicho metaloide en un compuesto orgánico, á excepcion del hidrógeno básico, es decir, separable bajo la forma de agua por la accion de una base cualquiera.

Estos son los métodos propios para realizar la sustitucion de un elemento negativo, tal que el cloro, ú otro elemento positivo ó negativo, tal como el oxígeno ó el hidrógeno.

Veamos ahora de qué manera se introducen en las materias orgánicas los metales ó elementos positivos. Puede efectuarse de tres modos diferentes; por adicion directa, por sustitucion del hidrógeno y por la del oxígeno.

La adicion directa de los elementos metálicos no se ha intentado aún en el órden de los compuestos orgánicos; sin embargo, su posibilidad no puede ponerse en duda á causa de la analogía que existe entre el hidrógeno y sus carburos. En efecto, Gay-Lussac y Thenard observaron en otros tiempos la formacion del hidruro de potasio por la combinacion directa del hidrógeno con el metal; estamos en el derecho de admitir como probable una adicion semejante del mismo y otros metales, en los principios orgánicos.

El segundo método, es decir, la sustitucion del hidrógeno por un metal, es por el contrario muy fácil de practicar en la mayoría de casos. Citemos algunos ejemplos generales. Sean desde luego

los ácidos. La sustitucion del hidrógeno por el potasio, hierro y zinc en el ácido acético se realizan fácilmente y da los acetatos:

$$C^4H^4O^4 + K = C^4H^3KO^4 + H.$$

Añadamos aún, que para sustituir al hidrógeno un metal incapaz de reaccionar sobre el ácido acético libre, basta emplear un óxido del metal en vez de aquel:

$$C^4H^4O^4 + PbO = C^4H^3PbO^4 + HO.$$

La del hidrógeno por el sodio y potasio se consigue fácilmente en los alcoholes y aldehidos. La del primero en el alcohol ordinario, da, como lo hemos visto, el alcoholato de sosa:

$$C^4H^6O^2 + Na = C^4H^5NaO^2 + H.$$

Sustitucion análoga parece probable en ciertos casos, en los carburos de hidrógeno, aunque no haya sido aún estudiada. Diversos hechos parecen indicarla y está además conforme con las analogías del amoniaco (nitruro de hidrógeno) y dichos carburos. Se sabe en efecto, que el amoniaco, tratado por el potasio, da nitruro de potasio é hidrógeno, NH^2K:

$$NH^3 + K = NH^2K + H.$$

El tercer método consiste en sustituir en las materias orgánicas al oxígeno por los metales: se ejecuta mediante un mecanismo análogo al de la sustitucion por el cloro. Se trasforma primeramente el compuesto oxigenado en otro iodado, clorado ó bromado, por sustitucion del oxígeno, por el cloro, iodo ó bromo; se hace reaccionar de seguida el metal sobre este compuesto, el cual á su vez sustituye al metaloide á la par que le desaloja, combinándose con él. Este es un método muy general en el estudio de los alcoholes. ¿Se trata del alcohol ordinario, $C^4H^6O^2$ ó mejor C^4H^5O,HO? Para introducir en él en vez del oxígene un metal cualquiera, es decir, para preparar el compuesto C^4H^5M, se empieza por trasformarle en éter iodhídrico:

$$C^4H^6O^2 + HI - H^2O^2 (^5 C^4H - I.$$

Este éter, calentado en seguida con el metal ó con una aleacion del mismo y sodio, produce el cuerpo buscado, C^4H^5M:

$$C^4H^5I + 2M = C^4H^5M + MI.$$

Tal es la marcha que se sigue para reemplazar el oxígeno por el zinc, cadmio, plomo, mercurio, estaño, etc., y de esta manera

se prepara el zinc-etilo, el cadmio-etilo, el plomo-etilo, el mercurio-etilo, el estaño-etilo, etc., cuerpos dotados de afinidades muy enérgicas; muchos se inflaman al contacto del aire ó á lo ménos se oxidan muy rápidamente; con el agua y los ácidos, en su mayor parte, producen hidruro de etileno y óxido del metal:

$$C^4H^5Zn + H^2O^2 = ZnO,HO + C^4H^6;$$

es decir, que proporcionan el medio de reemplazar en el alcohol anhidro, C^4H^5O, el oxígeno por el hidrógeno.

¿Cuál será el límite de las reacciones que podemos producir por doble descomposicion entre dos principios modificados, el uno por la sustitucion por un metal, el otro por la del cloro ú otro cuerpo análogo? Este límite está determinado por el número de equivalentes activos introducidos en cada uno de sus dos principios, sin dependencia directa de la funcion química propiamente dicha, del compuesto primitivo ántes de la introduccion del principio activo.

Fijémonos en un compuesto clorado; tantos equivalentes de cloro como contenga, cuantos podrá fijar del compuesto antagonista. Señalemos algunos ejemplos:

Sea un cuerpo que contenga un solo equivalente de cloro, tal que el cloruro acético; ataquémosle por el alcoholato de potasa, que contiene un equivalente de potasio; reaccionarán por equivalentes iguales y obtendremos éter etilacético:

$$C^4H^3ClO^2 + C^4H^5KO^2 = KCl + C^8H^8O^4;$$

De igual modo si hacemos reaccionar el alcoholato de potasa sobre la monoclorhidrina, es decir, sobre el primer éter de la glicerina; resultará un éter doble formado por la union de dos alcoholes á equivalentes iguales:

$$C^6H^7ClO^4 + C^4H^5KO^2 = C^{10}H^{12}O^6;$$

Pero si tomamos un cuerpo que contenga muchos equivalentes de cloro, la triclorhídrina ó éter triclorhídrico de la glicerina p. e. $C^6H^5Cl^3$ y hacemos actuar sobre él dicho alcoholato que contiene uno solo de potasio, el resultado será muy diferente, aunque siempre en relacion con el mismo principio. En efecto, el éter mixto que se origina y que se llama trietilina, estará formado por la adicion de un equivalente solo de glicerina, principio correspondiente al cuerpo triclorado y de 3 de alcohol que son del monopotasado:

$$C^6H^5Cl^3 + 3C^4H^5KO^2 = 3KCl + C^{18}H^{20}O^6,$$

Sea aún, un tricloruro ácido, el fórmico (cloroformo), C^2HCl^3 p. e.; este cuerpo reaccionando sobre el alcoholato de potasa, producirá una reaccion parecida á la triclorhídrica; se obtendrá un éter fórmico trialcohólico, en el cual 1 equivalente fórmico, correspondiente al cuerpo triclorado, ha fijado 3 moléculas etílicas, que corresponden al monopotásico:

$$C^2HCl^3 + 3C^4H^5KO^2 = 3KCl + C^{14}H^{16}O^6,$$
$$C^{14}H^{16}O^6 = 3KCl + C^2HO^3,3C^4H^5O.$$

Resultado que es independiente de la basicidad del ácido fórmico.

Luego, en general, un compuesto clorado podrá unirse á tantos equivalentes de otro orgánico antagonista, que contenga un solo equivalente metálico, cuantos sean los de cloro, y recíprocamente, si se trata de un principio con muchos equivalentes metálicos. Este teorema expresa el último resultado de la sustitucion; por otra parte, es evidente que podrán obtenerse de igual modo diversos compuestos intermedios que se forman á consecuencia de la eliminacion de un solo equivalente de cloro ó de metal, de 2, etc., reteniendo aún una parte del cloro y del metal del principio empleado. Añadiremos para completar la teoría de esta especie de reacciones, que los fenómenos pueden detenerse ántes del término final teórico, debido á ciertas descomposiciones determinadas por la condicion de estabilidad de las sustancias que reaccionen.

El límite de las condensaciones que pueden realizarse por esta vía de doble descomposicion, queda definido de esta manera. Réstanos examinar qué circunstancias las hacen posibles, una vez que forman la base de nuestro método. Para explicarlas, es necesario fijarse hasta en los fenómenos mecánicos que tienen lugar en el momento mismo de aquellas, y que proporcionan ya la formacion directa, ya la indirecta. Aquí son indispensables algunos detalles.

Existen dos órdenes de combinaciones, á saber:

1.° Las que tienen lugar en virtud de un trabajo positivo de la afinidad, es decir, en que es orígen de la manifestacion de una fuerza viva, la cual puede traducirse por un desprendimiento de calor. Recíprocamente, la descomposicion de estas combinaciones exige un gasto de trabajo interior, que se expresa de ordinario por una absorcion de dicho flúido. Tales son las combinaciones del oxígeno con el hidrógeno, con el fósforo, el carbono y los metales; las del cloro con el hidrógeno y los metales; las de los ácidos

con las bases, etc. Este es un órden de compuestos que se acostumbra á citar siempre que se discurre sobre la combinacion química.

2.° Las combinaciones cuya descomposicion es orígen de que se manifieste fuerza viva, la que se traduce en general en desprendimiento de calor. Recíprocamente estamos autorizados para admitir que cuando tienen lugar estas combinaciones, van acompañadas siempre de un trabajo negativo aparente; en otros términos, exigen que cierta cantidad de fuerza viva se convierta en latente. Podemos formarnos idea de estos compuestos, comparándolos con un resorte extendido; para que se arrolle es indispensable disponer cierta cantidad de fuerza viva, que la expansion hara reaparecer. Este órden de combinaciones se omite, por lo general, en los razonamientos, y, sin embargo no es raro hallarlas en Química mineral; tales son el protóxido de nitrógeno, el clorûro de nitrógeno, los compuestos de cloro y de oxígeno, diversos ácidos metálicos, etc. Es probable que este órden de compuestos sea muy comun en Química orgánica, aunque las experiencias apropiadas para ponerlos en evidencia no hayan sido hechas; citaré sin embargo el ácido fórmico, producido por la combinacion del agua y el óxido de carbono. La combustion de 1 equivalente de ácido fórnico, $C^2H^2O^4$, desprende 96 unidades de calor, mientras que la del óxido de carbono correspondiente, C^2O^2, desprende sólo 67; desigualdad tanto más sorprendente, cuanto que comparo un cuerpo gaseoso con otro líquido; es decir, uno en cuya trasformacion en gas, para el efecto de la combustion, absorbe cierta cantidad de calor; luego los dos órdenes de combinacion que he señalado tienen lugar en condiciones muy diferentes.

Las primeras son las únicas cuya formacion directa es posible; sin auxiliar, sin concurso del tiempo, con produccion de un solo compuesto; aun cuando un agente exterior, calor, luz, electricidad, etcétera, sea necesario para provocarla, como sucede á la temperatura ordinaria, una vez principiada aquella, continúa las más veces por sí sola. En todos los casos el trabajo de este agente auxiliar no es más que una fraccion del total producido por ella, de igual manera que la mano de un niño es á veces necesaria para despeñar una roca; en cuyo caso es la condicion determinante de los efectos necesarios que la caida pueda producir, pero no es la causa eficiente.

En las segundas, por el contrario, no puede originarse directa-

mente ó sin el concurso de una de las circunstancias siguientes: un agente auxiliar, la influencia del tiempo, ó bien aún, y son las más veces, el origen de un compuesto simultáneo; en una palabra, es indispensable hacer que intervenga una causa capaz de suministrar el trabajo necesario á la combinacion. Refiramos sumariamente cuáles son estos agentes y circunstancias.

Los primeros pueden ser los mismos que ántes, á diferencia que ahora producen un trabajo positivo superior al hecho latente en el acto de la combinacion.

La luz produce estos efectos, cual lo prueba la descomposicion del ácido carbónico por los vegetales.

La electricidad parece, en general, capaz de provocarlas, como lo indica la formacion directa del ozono (combinacion del oxígeno consigo mismo) y puede ser tambien la del acetileno.

El calor asímismo produce idénticos efectos cuando da orígen á la formacion del óxido de plata y algunos compuestos análogos; el cual los provoca ya á la manera que la luz, ya con la condicion de que los compuestos producidos por una elevacion súbita de temperatura, sean separados al instante por un brusco enfriamiento de la influencia prolongada del mismo.

Por último, una combinacion directa acompañada de un trabajo negativo aparente, puede tener lugar bajo la sola influencia del tiempo, en virtud de cierta accion paulatina y análoga á la vital y por el efecto de un depósito gradual de fuerza viva, resultado de algun mecanismo todavía oscuro. Esto es lo que sucede, p. e., en la síntesis del formiato de potasa, por la combinacion directa del óxido de carbono con el hidrato potásico, que se efectúa de un modo absolutamente oscuro. Esta síntesis parece no nos es posible explicarla, si se observa que el calor de la combustion del ácido fórmico (96) es muy superior á la suma del calor de la combustion del óxido de carbono (67) y el de la combinacion del ácido con la potasa (14).

He creido debia enumerar las diversas circunstancias relativas á la formacion directa de los compuestos del segundo órden, con el fin de que se comprenda mejor el papel de las dobles descomposiciones, en la indirecta de estos mismos compuestos. Estos se producen sobre todo, por dicha vía y bajo la influencia de una combinacion simultánea, que debe ser capaz de producir aisladamente una cantidad de calor, ó más generalmente un aumento de fuerza viva, superior á la que se convierte en latente en la formacion del

compuesto obtenido á la par. Así la formacion del cloruro de nitrógeno, por la accion del cloro sobre el amoniaco, es correlativa de la del ácido clorhídrico; para comprender por qué el cloruro dicho desprende calor al descomponerse, es necesario tener presente la fuerza viva que se manifiesta en la combinacion del cloro con el hidrógeno. De igual manera, para darnos cuenta del orígen del ácido clórico, en la reaccion del cloro sobre el agua, es necesario tener presente la fuerza viva manifestada en la del ácido clorhídrico, que se origina al mismo tiempo que él.

Compréndese desde luego toda la influencia de las dobles descomposiciones, de las sustituciones, y más generalmente de lo que se llama estado naciente, para determinar las combinaciones. Este es precisamente el artificio que he puesto en juego en mis experiencias sintéticas, siempre que se trata de trasformar un compuesto mineral en otro orgánico; vese, pues, cuáles son las condiciones que regulan la posibilidad de este órden de fenómenos.

En general, para que una doble descomposicion sea posible, es necesario que el resultado total de las diversas reacciones efectuadas, sea un desprendimiento de calor, ó más generalmente un trabajo positivo, un acrecentamiento de fuerza viva; tal es la condicion fundamental de toda doble descomposicion inmediata; podemos asegurarnos de que en los ejemplos citados se encuentra satisfecha.

Cuando por sustitucion del hidrógeno en un compuesto orgánico para obtener un cuerpo derivado, se forma al mismo tiempo ácido clorhídrico, el cual al constituirse desprende gran cantidad de calor que se manifiesta en la mayor parte de las sustituciones y puede llegar hasta inflamar las sustancias que reaccionan. De igual modo haciendo reaccionar potasio ó sodio sobre una sustancia orgánica, ya ácida, ya alcohólica, de manera que se sustituya el hidrógeno por el metal, se desprende calor. He aquí el por qué de los fenómenos de la sustitucion que dan orígen á los primeros compuestos que nos proponemos hacer reaccionar de seguida; es evidente que para regenerar los primitivos, será necesario darles la fuerza viva qne han perdido en sus primitivas combinaciones.

Esto no es todo; en el momento que se hacen reaccionar uno sobre otro, el principio clorado y el metálico, de manera que se produzca la doble descomposicion, la formacion simultánea del cloruro metálico y del cuerpo orgánico tiene lugar las más veces con desprendimiento de calor.

En otros términos, lo repito, lo que hace posible obtener por vía de doble descomposicion las combinaciones que no se obtendrian directamente, es la produccion simultánea de un compuesto metálico dotado de mucha estabilidad y cuya formacion separada originaría gran cantidad de calor. El acrecentamiento de fuerza viva correspondiente es utilizado para producir la asociacion de dos moléculas orgánicas incapaces de unirse de un modo directo.

¿Cuál es la constitucion de los cuerpos obtenidos por la adicion de dos moléculas orgánicas? ¿Son unitarios ó secundarios? Voy desde luego á sentar que las reacciones generatrices no indican nada relativamente á este punto. Supongamos, p. e., que el cuerpo que se toma al estado naciente, lo sea bajo la forma clorada; sea el cloruro acético y el alcohol:

$$C^4H^3ClO^2 + C^4H^6O^2 = C^8H^8O^4 + HCl;$$

estos dos cuerpos dan origen al éter acético, es decir, á un compuesto secundario.

Sea, ahora, una reaccion análoga entre el cloruro carbónico y la benzina:

$$C^2O^2Cl^2 + C^{12}H^6 = C^{14}H^5ClO^2 + HCl,$$

da cloruro benzóico, trasformable en ácido benzóico, es decir, en un compuesto unitario.

Igual incertidumbre se presenta entre los cuerpos que derivan de los compuestos metálicos, así como lo indican los dos siguientes:

El alcoholato de potasa y el ácido fórmico dan éter fórmico $C^6H^6O^4$, compuesto secundario;

$$C^4H^5KO^2 + 2C^2H^{12}O^4 = C^6H^6O^4 + C^2HKO^4 + H^2O^2;$$

mientras que este mismo alcoholato, produce con el óxido de carbono, ácido propiónico, $C^6H^6O^4$, compuesto unitario, isomérico con el éter fórmico;

$$C^4H^5KO^2 + C^2O^2 = C^6H^5KO^4.$$

En general, es necesario hacer un estudio especial de los cuerpos que se obtengan para determinar su constitucion; es probable, como lo dejo dicho en una de mis Lecciones anteriores (pág. 180), que la cuestion pueda resolverse midiendo las cantidades de calor desprendidas en el momento de las descomposiciones; los cuerpos unitarios deben ser aquellos cuya formacion determine el acrecentamiento más considerable de fuerza viva.

LECCION VIGESIMASESTA.

TRASFORMACION POR VIA DE ADICION DE UN CARBURO DE HIDRÓGENO EN CARBUROS MAS CONDENSADOS.

Sumario.—Formacion del propileno por la accion del formeno y del óxido de carbono.

Adicion de dos carburos de hidrógeno.—De qué modo nos conducen á preveerla, los trabajos de Frankland y Williamson.—Método fundado en la doble descomposicion.—Primeros ensayos infructuosos.—Segundo y tercer método.—Exito de Wurtz.

Práctica de las experiencias.—Descomposicion de dos éteres mezclados.—Electrolisis de una mezcla de dos sales.—Reaccion entre un éter iodhídrico y un radical metálico compuesto.

En el estudio de los métodos de adicion nos concretaremos á tres casos principales, á saber:

1.° Formacion de un carburo de hidrógeno condensado, por medio de otro más sencillo;

2.° Adicion de los elementos del óxido de carbono á un compuesto orgánico;

3.° Adicion de los elementos del ácido carbónico.

Empecemos por la formacion de un carburo condensado mediante otro más sencillo. Citaremos desde luego un ejemplo en el que la trasformacion se realiza con el auxilio de cuerpos libres y reaccion directa; despues hablaremos de las metamorfosis producidas bajo la influencia del estado naciente.

En la primera reaccion se trata de tomar como punto de partida el formeno, C^2H^4, el ménos condensado de todos los carburos, para llegar directamente al propileno; C^6H^6 y á su hidruro, C^6H^8, es decir, á cuerpos en los que el carbono está tres veces más condensado. De este modo la condensacion del formeno. . . . . C^2H^4
ya realizada hasta su primer homológo el hidruro de etileno. C^4H^6
será llevada hasta su segundo homólogo el hidruro de propileno. . . . . C^6H^8.

Para conseguir esto, he demostrado que es suficiente sumar al carbono del formeno el del óxido de carbono. La reaccion es la siguiente:

$$2C^2H^4 + C^2O^2 = C^6H^6 + H^2O^2.$$

Una cuarta parte del hidrógeno del formeno se dirige sobre el oxígeno del óxido de carbono, mientras que el carbono de este último se reune al del primero.

Se consigue la reaccion, haciendo pasar una mezcla de dos volúmenes de formeno y uno de óxido de carbono á través de un tubo de porcelana calentado al rojo sombra. Los gases parten de dos gasómetros y se mezclan en un frasco pequeño que contenga ácido sulfúrico concentrado para desecarlos; sus proporciones relativas se regulan por las cantidades de agua que entran al mismo tiempo en los dos gasómetros. Una vez mezclados se dirigen á través del tubo, que se calienta á la temperatura más baja posible á fin de producir la reaccion sin destruir en el momento sus resultados.

Para que la experiencia sea de prueba es necesario vigilar escrupulosamente la pureza de los gases: en cuanto la del óxido de carbono es bien fácil; para la del formeno son necesarias ciertas precauciones. Este gas se prepara de ordinario por la destilacion seca de los acetatos, así que diversos carburos y otros productos condensados le acompañan, de los que es preciso privarle. Se llega á este resultado haciéndole pasar lentamente por un frasco pequeño de locion que contenga bromo; este se combina con los carburos y demas productos condensados, originando sustancias líquidas que quedan en el frasco; con el auxilio de un segundo frasco de locion que contenga potasa y colocado á continuacion del primero, se priva al gas de los vapores del bromo. Esta purificacion debe hacerse antes de introducir el formeno en el gasómetro destinado á la experiencia final.

Volvamos á ella; á la salida del tubo de porcelana, el gas resultante atraviesa un frasco vacío convenientemente enfriado y que se destina á condensar el vapor de agua; pasa en seguida á otro que contenga bromo con el objeto de que retenga el propileno formado; por último, antes de salir á la atmósfera, pasa por una solucion de álcali cáustico que absorbe los vapores de bromo.

El propileno es de esta manera recogido al estado de bromuro, aislándose este último compuesto por la absorcion del exceso de bromuro por una solucion de potasa cáustica.

Se pone en libertad en seguida el propileno tratando el bromuro como los bromuros ordinarios, es decir, por el agua, el cobre y el ioduro de potasio; introduciendo la mezcla en un tubo de vidrio que se calienta á 275 grados por algunas horas. Entonces es posible hacer el análisis del propileno libre y estudiar sus propiedades y trasformaciones.

Entre estas últimas hay una muy característica y que puede

ensayarse directamente sobre el bromuro, cual es la produccion del hidruro de propileno, C^6H^8, ó sea del carburo homólogo del formeno. Basta en efecto, como he dicho en otra ocasion, calentarle en un tubo cerrado con agua y ioduro de potasio para obtenerle.

Vamos ahora á ocuparnos de una reaccion más general, que consiste en sumar uno á otro y en las condiciones del estado naciente, el carbono de dos carburos de hidrógeno.

Este problema ocurrió de seguida, á continuacion de las investigaciones de Frankland sobre el metilo y de las de Williamson sobre los éteres mixtos. La exposicion de las consideraciones que condujeron á este resultado son dignas del mayor interés.

Los estudios de Frankland habian demostrado que un éter iodhidrico daba por su descomposicion un carburo de hidrógeno, tal como el metilo, C^2H^3, derivado del éter metil-iodhídrico, C^2H^3I; y el etilo, C^4H^5 derivado del éter iodhídrico C^4H^5I, sólo que el carbono está dos veces más condensado en el carburo derivado que en el éter y el alcohol correspondiente y de un modo semejante, dos veces más condensado que en el carburo original ó que puede considerarse como el generador primitivo del éter y alcohol. Me explicaré: el formeno, C^2H^4, carburo generador de los éteres y alcoholes metílicos, puede producir el éter metil-clorhídrico, C^2H^3Cl y el metil-iodhídrico, C^2H^3I, representados ambos por 5 volúmenes, con igual razon que el formeno; es decir, con la misma condensacion de su carbono. Pero si se separa el iodo á estos éteres lo que viene á ser quitar un equivalente de hidrógeno al formeno, se obtiene el metilo en el cual el carbono está dos veces más condensado. Si el formeno tiene por fórmula, C^2H^4 el metilo debe tener C^4H^6, representando el mismo volúmen de vapor: ya hemos insistido antes sobre estos hechos.

Luego la relacion entre el carburo generador y el derivado es precisamente la misma que los trabajos de Williamson han demostrado existir entre el éter ordinario y el alcohol y más generalmente entre un alcohol y el éter hídrico correspondiente. Hemos visto, en efecto, que si se sustrae al alcohol, $C^4H^6O^2$, un equivalente de agua, se obtiene el éter ordinario, pero en el vapor de este último cuerpo el carbono está dos veces más condensado que en el vapor del alcohol. La fórmula C^4H^5O no representará, pues, más que un volúmen mitad menor que la fórmula $C^4H^6O^2$. Para que sean equivalentes las fórmulas de uno y otro cuerpo relativamente

á la condensacion de su vapor, ó como se dice, represente 4 volúmenes, es necesario escribir para la del éter, $C^8H^{10}O^2$, siendo la del alcohol $C^4H^6O^2$.

De aquí resulta, como ya lo hemos expuesto, que el éter ordinario debe mirarse como resultado de la combinacion de dos moléculas de alcohol reunidas en una. Esta consideracion, demostrada por las experiencias de Williamson, ha conducido á prever la existencia y á realizar la formacion de los éteres mixtos, formados por la combinacion de dos alcoholes diferentes:

Éter etílico.......... $C^4H^6O^2 + C^4H^6O^2 - H^2O^2 = C^8H^{10}O^2$
— metiletílico....... $C^4H^6O^2 + C^2H^4O^2 - H^2O^2 = C^6H^8O^2$

Apliquemos iguales razonamientos al metilo comparado con el formeno. De igual modo que el éter ordinario, resultará de la combinacion de 2 moléculas de formeno:

$$C^4H^6 = C^2H^4 + C^2H^4 - H^2.$$

Desde luego parece natural se trate de combinar con el formeno, no un nuevo equivalente del mismo, sino un equivalente de un hidrógeno carbonado cualquiera, de igual modo que se ha combinado con el alcohol un equivalente de otro alcohol. Hemos sido conducidos á prever la existencia y á realizar la formacion de carburos mixtos, tales como los siguientes:

Metiletilo.............. $C^6H^8 = C^2H^4 + C^4H^6 - H^2$
Metilpropilo............ $C^8H^{10} = C^2H^4 + C^6H^8 - H^2$

$$C^{2(n+m)}H^{2(p+q)+2} = C^{2m}H^{2p+2}, C^{2n}H^{2q+2} - H^2.$$

De esta manera es como han procedido los químicos para descubrir estos curiosos compuestos.

Hácia 1850, es decir, poco despues del descubrimiento de Frankland, Hofmann y Brodie, intentaron cada uno por otro lado realizar estas combinaciones. Procedieron segun las nociones de la doble descomposicion puestas en evidencia por Williamson; así, haciendo reaccionar el éter amiliodhídrico sobre el zinc-etilo, se esperaba obtener el etilamilo,

$$C^{10}H^{11}I + C^4H^5Zn = C^{14}H^{16}.$$

Pero la experiencia fracasó, sin duda por falta de algunas precauciones que el conocimiento de este órden de compuestos, hoy más completo, permite realizar. En efecto, esta reaccion ha correspondido despues en otras circunstancias y constituye en realidad

uno de los métodos generales apropiados para reunir el carbono de dos carburos de hidrógeno.

En 1856 Wurtz, apoderándose de la misma idea, ha obtenido precisamente los cuerpos buscados y realizado el descubrimiento de los carburos mixtos, apoyándose sobre otros dos métodos, fundados en el estado naciente, pero que le hacen intervenir dos reacciones independientes.

Uno de ellos consiste en descomponer dos éteres iodhídricos mezclados, por un mismo reactivo, tal como el sodio:

$$C^4H^5I + C^{10}H^{11}I + Na^2 = C^{14}H^6 + 2NaI.$$

El carbono y el hidrógeno de estos dos éteres se reunen, mientras que el sodio elimina el iodo; de esta manera es como Wurtz ha obtenido el etilamilo y toda la série de carburos análogos.

El otro método se apoya en el procedimiento descubierto por Kolbe para obtener el metilo y los carburos de igual órden, ó sea por la electrolisis de las sales. Con los acetatos, p. e., Kolbe ha obtenido el metilo:

$$\left\{\begin{array}{l} C^4H^4O^4 - H + (C^2O^4 + C^2H^3), \\ 2C^2H^3 = C^4H^6 \end{array}\right.$$

con los valeratos, el butilo;

$$\left\{\begin{array}{l} C^{10}H^{10}O^4 - H + (C^2O^4 + C^8H^9), \\ 2C^8H^9 = C^{16}H^{18}. \end{array}\right.$$

Reuniendo las dos reacciones, es decir, electrolizando una mezcla de dos sales, Wurtz ha preparado el butiletilo.

Doble descomposicion entre un radical metálico compuesto y un éter iodhídrico, reaccion de un metal sobre dos éteres mezclados, electrolisis de dos sales mezcladas: tales son los tres métodos generales por medio de los cuales pueden reunirse dos carburos de hidrógeno.

Expongamos ahora algunos detalles sobre la realizacion práctica de estos diversos métodos.

Sea desde luego la reaccion del sodio sobre una mezcla de dos éteres iodhídricos: se introducen los dos éteres en proporcion equivalente en una retorta y se añade en seguida un notable exceso de sodio y eleva la temperatura. La reaccion no es instantánea, si progresiva; por lo que hay que evitar la separacion de los productos volátiles y su destilacion. A este efecto, se condensan los vapores por medio de un refrigerante adaptado á la retorta y se le

inclina para que marche á ella sin cesar el líquido que se condensa. Se ha llegado al fin de la reaccion, cuando el liquido volatilizado no contiene iodo, lo cual se reconoce por uno de los caractéres siguientes; si no precipita las sales de plata, y si no se pone en libertad iodo, cuando se le trata por el ácido nítrico fumante; cuando esto sucede, se inclina el refrigerante en sentido contrario y se destila el producto, sometiéndole finalmente á una nueva destilacion fraccionada.

El segundo método ó sea la electrolisis de una mezcla de sales, puede practicarse por medio de vasijas que hemos descrito anteriormente: se emplea un vaso de precipitados, en el centro del cual se coloca otro poroso, y en este, á que corresponde el polo positivo, deben reunirse los carburos de hidrógeno. En ambos se colocan las disoluciones salinas, tales como la de acetato y valerato, mezcladas á equivalentes iguales y se hace pasar la corriente de seis ú ocho elementos de Bunsen. Si el carburo mixto es gaseoso, se le recoge de la manera ordinaria, si es líquido sobrenada sobre la superficie de la disolucion salina y se le separa y purifica por medio de la destilacion.

Por último, el tercer método se aplica simplemente, colocando en presencia dos compuestos, de los que uno contiene el metaloide y otro el metal. La accion aquí es directa y tiene lugar con una prontitud y energía diversas, segun los dos cuerpos de que se trata. Ya se opere en vasos cerrados, ya que comuniquen con la atmósfera, las más veces deben completarse las reacciones con el auxilio del calor.

LECCION VIGÉSIMASETIMA.

ADICION DE LOS CARBUROS DE HIDRÓGENO.

(Continuacion.)

Sumario.—Preparacion del zinc-etilo.—Antiguo procedimiento de Frankland.—Procedimiento de Rieth y Beilstein.—Nuevo procedimiento de Frankland y Duppa para la obtencion de los radicales metálicos, fundado en la produccion prévia del radical mercurial.

Constitucion de los carburos formados por adicion.—Série $C^2n\ H^2n+^2$. —Derivados clorados.—Lo que queda por hacer.—Série $C^2n\ H^2n$.—Experiencias de Wurtz.

En la preparacion de los carburos mixtos, los compuestos etéreos que contienen metales, ó dicho de otro modo, los radicales metálicos compuestos, juegan un papel en extremo importante; por esto creo útil describir la de algunos de entre ellos, empezando por el zinc-etilo.

El zinc-etilo, descubierto por Frankland, es un líquido incoloro, que hierve á 118°, ardiendo espontáneamente en contacto del aire y descomponible en el del agua; estas son las propiedades que importa conocer para realizar su preparacion.

El principio en que se funda el procedimiento consiste en descomponer el éter iodhídrico por el zinc; el iodo se combina con el zinc para formar un ioduro y el metal reemplaza al iodo eliminado (1):

$$C^4H^5I - 2Zn = C^4H^5Zn + ZnI.$$

Tres procedimientos han sido empleados sucesivamente y que voy á indicar:

El primero está fundado en la reaccion directa del zinc sobre el éter iodhidrico; pero teniendo lugar esta reaccion hácia los 150° mientras que el éter hierve á 72°, es necesario hacer que permanezca este cuerpo al estado líquido, lo cual consigue Frankland introduciendo desde luego las dos sustancias que se desea reaccionen en una pequeña marmita de laton, cerrada por una tapadera de cobre, fija por medio de tornillos. Para obtener una reaccion más exacta, se disuelve el éter iodhídrico en éter ordinario, procurando emplear uno y otro al estado anhidro. Se calienta el todo en

(1) La verdadera reaccion es algo más complicada por formarse cuerpor intermediarios, cuyo estudio es extraño á nuestro objeto.

en baño de aceite. Cuando la reaccion ha terminado se destila el zinc etilo, abriendo una tubuladura del aparato.

Tal era el procedimiento primitivo de Frankland; pero hoy se ha abandonado prefiriendo otros más sencillos que son debidos, uno á Rieth y Beilstein y el otro al mismo Frankland y Duppa. Empecemos por el de Rieth y Beilstein; indiquemos su principio, despues señalaré la preparacion del zinc-sodio sobre el cual se funda; la construccion del aparato destinado á la reaccion, la ejecucion de la misma y por último la purificacion del zinc-etilo.

El principio del procedimiento consiste en reemplazar el zinc por una aleacion de zinc y de sodio, descubierta ha tiempo por Gay-Lussac y Thenard; entre esta y el éter iodhídrico la reaccion tiene lugar á una temperatura más baja que anteriormente y no exige la intervencion del éter ordinario. En razon de estas circunstancias, los aparatos no tienen que sufrir una presion superior á dos atmósferas. No es esto todo, los autores habiendo reconocido que la reaccion una vez empezada en el zinc-sodio, continúa en las mismas condiciones con el zinc puro, los autores, digo, han reemplazado al primero por el segundo, adicionado de una pequeña cantidad del zinc-sodio. Es probable que bajo la influencia de esta aleacion se formen desde luego ciertos compuestos intermedios, más facilmente descomponibles que los primitivos, y susceptibles de regenerarse sin cesar á espensas del zinc y del zinc-etilo por una parte y del ioduro de zinc y del éter iodhídrico por otra.

Para obtener el zinc-sodio, se funde en un crisol de hierro cierta cantidad de zinc y despues se le añade la cuarta parte de su peso de sodio en pequeños pedazos. La reaccion es muy viva; cuando ha terminado se deja enfriar el crisol, ó mejor se traslada el contenido á otro de barro que puede de seguida romperse. Frio el boton metálico, se quita por medio de un cuchillo la mayor parte del sodio que tiene en exceso, el cual se encuentra en la superficie, y el resto se destruye proyectándole en el agua, debiéndose secar de seguida con cuidado; bien preparada esta aleacion no descompone casi el agua á la temperatura ordinaria.

El aparato destinado á la preparacion del zinc-etilo consiste en una retorta tubulada de vidrio, á la cual se adapta una alargadera y se la coloca en baño de aceite. Los vasos deben desecarse con cuidado de antemano, así como el zinc que se emplee. Se introduce en la retorta el zinc y el zinc-sodio, al extremo de la alargadera se une un tubo doblado en ángulo recto de $0^{m},80$ próximamente, que

se introduce en otro vertical más ancho y cerrado por su parte inferior. Despues se verterá en el tubo mayor, mercurio, de tal modo que los gases contenidos en el aparato deberán ántes de salir soportar una presion correspondiente á la altura de esta columna del metal. El refrigerante debe inclinarse hácia la retorta, de manera que los líquidos condensados caigan sin cesar en la misma.

Los tapones y cauchues del aparato deben ajustarse sólidamente con buenas ligaduras para que no sean arrancados por la presion considerable que se va á producir. La retorta debe ser suficiente gruesa para resistir aquella, la cual convendr á ensayarla de antemano, llenándola de agua y sometiendo el todo á la presion de una columna vertical de mercurio, de un metro.

Estando dispuesto el aparato, y antes de introducir el mercurio en el tubo mayor, se llena la retorta de ácido carbónico, que se deseca con el mayor cuidado, es decir, por medio de una larga columna de pomez sulfúrico; despues se vierte en aquella el éter iohídrico, y, por último, se cierra á la lámpara el tubo de vidrio que atraviesa la tubuladura de la retorta, y por el cual se han introducido sucesivamente el gas y el líquido. Entonces es cuando se pone en el tubo vertical más ancho una columna de mercurio de 70 á 80 centímetros. Esto hecho, se calienta la retorta entre 60 y 70°, por medio del baño de aceite y por cierto número de horas. Cuando la reaccion toca á su término, el gas se desprende en abundancia; algunas veces debe disminuirse el fuego. Los autores han observado que cuanto menor sea el desprendimiento gaseoso, mayor es el rendimiento de producto.

Terminada la reaccion, se restablece la corriente de ácido carbónico, se separa el tubo encorvado de la extremidad de la alargaderay se inclina este en sentido contrario; se calienta entonces la retorta por el baño de aceite hácia los 128 grados, de manera que estile el zinc-etilo, cuya destilacion debe tener lugar sin que se interumpa la corriente gaseosa, pero debilitándola mucho; es necesario extraer el aire, sin arrastrar fuera los vapores. El producto se serecoge en pequeños matraces llenos de ácido carbónico, hasta el tondo de los que se hace llegar el tubo que conduce el zinc-etilo; es, por otra parte, útil fraccionarle en vasos que no contengan cada uno más que una pequeña cantidad y los que se cierran á la lámpara. Despues de publicado el procedimiento que acabo de exponer, Frankland y Duppa dieron á conocer otro más sencillo aún, y que es de aplicacion general para todos los radicales metálicos

compuestos, el cual se funda en la preparacion prévia del radical á base de mercurio, desalojando este despues por otros metales.

Sea el mercurio-etilo p. e., cuyo cuerpo corresponde á el éter iodhídrico C^4H^5I, en el cual el iodo ha sido reemplazado por el mercurio. La reaccion que produce este cuerpo directamente, es sencilla en principio; tiene lugar entre un equivalente de éter iodhídrico y tres de mercurio, obteniéndose prontamente ioduro de mercurio y el mercurio-etilo:

$$C^4H^5I + 3Hg = Hg^2I + C^4H^5Hg.$$

Esta reaccion era muy difícil de realizar, hasta que un dia Frankland encontró el medio de hacerla fácil; reconoció que la formacion del mercurio-etilo se produce inmediatamente, cuando se pone en contacto el éter iodhídrico con la amalgama de sodio, con tal que se ponga en el líquido una corta proporcion de éter acético, un décimo próximamente del éter empleado. Veis aquí con cuánta facilidad la operacion se practica á vuestra vista. Tiene la ventaja de no exigir ningun aparato especial y de poder realizarse al contacto del aire, pues el mercurio-etilo es poco oxidable.

Cuando la reaccion ha terminado, se añade agua al contenido del frasco, la que disuelve el ioduro de sodio y separa el líquido en dos capas; se agita la parte insoluble con una solucion alcohólica de potasa para destruir el éter acético, se lava de seguida el producto con agua y se le deseca por medio del cloruro de calcio; por ultimo, se destila á 159°, lo que da el mercurio-etilo en estado completo de püreza.

En las condiciones que acabo de señalar, la accion del mercurio sobre el éter iodhídrico es determinada por la presencia del éter acético. Sin entrar en la teoría del fenómeno, todavía bastante oscura, bastará decir que tiene lugar sobre todos los éteres iodhídricos propiamente dichos, de modo que podremos formar así, y con igual facilidad, el mercurio-metilo, el mercurio-amilo, etc. Luego esta primera metamorfosis es de grande importancia; en efecto, el radical mercurial, una vez obtenido, para preparar otro cualquier compuesto análogo, el zinc-etilo, p. e, basta poner el primero en contacto del zinc:

$$C^4H^5Hg + Zn = C^4H^5Zn + Hg.$$

Esta nueva reaccion se consigue bajo la influencia de una temperatura de 100°, sostenida durante 30 horas. Segun las propiedades del zinc-etilo antes dichas, debe operarse en vaso cerrado, en

una atmósfera de ácido carbónico y al abrigo de la humedad. Finalmente, se aisla el zinc-etilo, volátil á 118°, destilándole en baño de aceite.

El mismo procedimiento se aplica á la preparacion de los diversos radicales zíncicos, ventaja tanto más preciosa, cuanto que el procedimiento dado más arriba para la preparacion del zinc-etilo, no puede aplicarse sin modificacion á la del zinc-metilo y del zinc-amilo.

Si queremos p. e. obtener el zinc-metilo, prepararemos el mercurio-metilo, como queda dicho, despues le calentaremos con zinc á 120°, por 24 horas, en un tubo cerrado. Una rectificacion suministrará al estado de pureza el zinc-metilo, líquido volátil á 46° y todavía más inflamable que el zinc-etilo.

Dados estos detalles sobre la obtencion de los radicales metálicos compuestos, volvamos al estudio de los carburos complejos que con ellos se pueden formar. Hemos indicado el modo de prepararlos, se trata ahora de discutir su constitucion; es decir, de saber si son unitarios y comparables bajo todos sus puntos de vista á los carburos simples, ó si son compuestos secundarios. Esta es cuestion del más alto interes, y aún no ha sido resuelta por completo en el estado actual de la ciencia, pero existen diversos datos que permiten una primera discusion.

Examinemos bajo este punto de vista las dos principales séries de carburos mixtos que se han obtenido hasta el presente, por la reunion de los carburos más sencillos. En una de ellas, el hidrógeno excede en dos unidades al carbono; los carburos que comprende son por consiguiente de la forma $C^{2n}H^{2n+2}$, en la otra série, uno y otro elemento se encuentran en equivalentes iguales y por consiguiente corresponderán á la fórmula $C^{2n}H^{2n}$.

Sea un carburo de la primera série, obtenido por ejemplo, en la reaccion del sodio sobre una mezcla de dos éteres iodhídricos; tal es el etilamilo, $C^{14}H^{16}$;

$$C^4H^5I + C^{10}H^{11}I - I^2 = C^{14}H^{16}.$$

¿Es comparable á un éter mixto, es decir, formado de dos grupos distintos y susceptibles de fraccionarse de nuevo y de una manera necesaria en dos compuestos simultáneos que contengan ¿el uno 10 y el otro 4 equivalentes de carbono?

¿En una palabra, es un cuerpo secundario? O bien, la union de las moléculas hidrocarburadas es completa en el etilamilo ¿el

cuerpo se ha hecho unitario, ó capaz de engendrar de una manera regular el conjunto de los que contienen 14 y 12 equivalentes de carbono, sin hablar de los compuestos ménos condensados? En una palabra, ¿la constitucion química es parecida á la del hidruro de œnantileno, $C^{14}H^{16}$? á no suponer que estos carburos sean absolutamente idénticos. Estos son problemas que no me parecen suficientemente esclarecidos; las solas experiencias que han sido hechas con este objeto y muy interesantes por otra parte son las de Schorlemmer.

Este químico ha sometido el etilamilo á la accion del cloro y ha estudiado los compuestos clorados resultantes; género de pruebas, precisamente el mismo que puse yo en práctica, como lo vimos, con el fin de estudiar la constitucion del metilo.

En el caso actual la generacion del carburo puede expresarse por la siguiente:

$$C^4H^6 = C^2H^4 + C^2H^4 - H^2;$$

de igual modo la del etilamilo;

$$C^{14}H^{16} = C^4H^6 + C^{10}H^{12} - H^2.$$

Los dos, son pues, comparables. En primer lugar, el autor habia estudiado el metilo monoclorado, C^4H^5Cl, y el biclorado, $C^4H^4Cl^2$, comparativamente con el hidruro de etileno clorado y el biclorado; de igual modo estudió el etilamilo monoclorado, $C^{14}H^{15}Cl$ y el biclorado, $C^{14}H^{14}Cl^2$ y los comparó con los derivados correspondientes del hidruro de œnantileno. Y no sólo los dos carburos tienen propiedades físicas, tales como la densidad, punto de ebullicion, etcétera, casi idénticas, sino que sucede lo mismo con sus derivados del cloro. Las cosas pasan pues, de igual modo para el etilamilo y para el metilo.

Estos hechos hacen probable la identidad de los dos carburos; sin embargo, no opino que sean suficientes para establecerla con todo rigor. No seria la primera vez que una molécula realmente compleja, se conduce en sus combinaciones cloradas á la manera que otra unitaria. Este caso se presentó en el estudio de los éteres acéticos, y se hallará probablemente en el de los álcalis. Para decidir la cuestion que nos ocupa, seria necesario realizar otro género de pruebas, obtener, p. e. con el etilamilo ciertos derivados oxigenados con 14 equivalentes de carbono, capaces de engendrar todos los que contengan el carbono en igual estado de condensacion, tales como:

el ácido œnántico. . . . . $C^{14}H^{14}O^{4}$
el alcohol œnantílico. . . . . $C^{14}H^{16}O^{2}$
y obtener igualmente toda la série de cuerpos que contienen 12 equivalentes de carbono, tales como:
el ácido caproico.. . . . . $C^{12}H^{12}O^{4}$
» adípico. . . . . $C^{12}H^{10}O^{8}$
y así de otros.

Si el etilamilo tratado á la manera del hidruro de œnantileno, da, no sólo todos los derivados distintos que corresponden al etileno y amileno, sino, más aún, todos los cuerpos que acabamos de indicar y en los cuales la condensacion adquirida se presente definitiva, entónces solamente quedará establecida rigorosamente la identidad química del etilamilo y del hidruro de œnantileno.

Pasemos ahora á los carburos de la segunda série, de la forma $C^{2n}H^{2n}$; sus propiedades son por demas notables.

Uno de ellos sobre todo, ha sido muy estudiado por Wurtz y tiene por fórmula $C^{10}H^{10}$, como el amileno y posee las mismas propiedades físicas. Ha sido obtenido haciendo reaccionar el zinc-etilo sobre el éter alliliodhídrico:

$$C^{6}H^{5}I + C^{4}H^{5}Zn = ZnI + C^{10}H^{10}.$$

Dos hipótesis son posibles sobre su constitucion; puede ser un compuesto secundario formado por la combinacion del etileno con el propileno $C^{6}H^{6}$, $C^{4}H^{4}$; ó bien un compuesto unitario idéntico con el amileno $C^{10}H^{10}$.

Las propiedades físicas del etilpropileno y las del amileno, son en efecto las mismas, como acabamos de decirlo; mas no bastan para decidir de su identidad, porque he citado numerosos ejemplos de cuerpos metámeros dotados de propiedades físicas idénticas.

Consultemos las propiedades químicas, y para no decidir ligeramente la cuestion, examinemos *á priori*, cuáles deben ser las propiedades de estos carburos, segun las deducciones que resultan de las teorías generales de Química orgánica. Estas propiedades pueden mirarse bajo dos puntos de vista, uno, el de sus combinaciones inmediatas, otro el de sus oxidaciones; bajo el primero digo que pueden conducirse del mismo modo, aun siendo distintos bajo el segundo. He aquí lo que lo prueba:

El amileno, $C^{10}H^{10}$, es un carburo de la série $C^{2n}H^{2n}$, es decir, un carburo incompleto (v. pág. 193) susceptible de unirse con un volúmen de hidrógeno, $C^{10}H^{10}H^{2}$, de cloro $C^{10}H^{10}Cl^{2}$ de bromo,

$C^{10}H^{10}Br^2$; se une igualmente con multitud de cuerpos equivalentes á estos bajo el punto de vista de su volúmen gaseoso; así que se combina con un equivalente de hidrácido $C^{10}H^{10}HI$, con un doble equivalente de agua, $C^{10}H^{10}H^2O^2$ etc. Tal es el órden de las combinaciones inmediatas que puede contraer el amileno.

Es fácil establecer *á priori* que el etilpropileno, debe gozar precisamente de las mismas propiedades. En efecto, este cuerpo, C^6H^6,C^4H^4, resulta de la adicion de dos carburos pertenecientes á la serie $C^{2n}H^{2n}$ y susceptible de formar los dos separadamente combinaciones del mismo género que las que acabamos de citar. Cada uno de ellos es una molécula incompleta, poseyendo dos unidades de combinacion, lo que hace cuatro unidades para el sistema $C^6H^6+C^4H^4$ antes de la union. Por el solo hecho de esta, el sistema se completa en parte y pierde dos unidades de combinacion; pero se concibe, que conserva aún dos unidades; será un carburo incompleto con igual razon que sus generadores. El etilpropileno deberá unirse como aquellos, á 2 equivalentes de cloro, de bromo, á 1 equivalente de un hidrácido, á un doble equivalente de agua etc. y podrá desde luego dar por combinacion inmediata, derivados isoméricos con los del amileno y existirá entre las propiedades físicas de estos derivados una semejanza parecida á la que aproxima las propiedades de los carburos generadores. No es, pues, por este órden de compuestos por los cuales se podrá decidir la constitucion del etilpropileno. Es lo que la teoria indica.

Estas deducciones concuerdan con los hechos. Wurtz, en efecto, ha obtenido con el etilpropileno un compuesto bromado, un iodhidrato, un hidrato, etc., comparables á los derivados del amileno. Pero la identidad de los dos carburos no resulta de una manera necesaria de estas observaciones; las semejanzas son aquí del mismo órden que las que se presentan en el estudio de los álcalis, tales como la propilamina,

$$C^6H^9N,$$

comparada con la etilmetilamina,

$$C^4H^4,C^2H^2,H^3N,$$

y la trimetilamina,

$$C^2H^2,C^2H^2C^2H^2,H^3N$$

En el caso de estos álcalis organicos, es por medio de la oxi-

dacion como hemos llegado á distinguir los cuerpos isómeros que se conducen de la misma manera en sus combinaciones inmediatas. Para establecer la diferencia, hemos empleado la accion destructora de los compuestos oxigenados del nitrogeno y trasformado los álcalis en éteres nitrosos, correspondientes á los alcoholes generadores. Será necesario obrar de una manera análoga con el amileno y el etilpropileno, es decir, oxidarlos y ver de obtener con ellos derivados que contengan, con certidumbre, 10 equivalentes de carbono, tales como el ácido valeriánico, $C^{10}H^{10}O^4$;8 equivalentes, como el ácido butírico, $C^8H^8O^4$ etc.; en fin, comparar cuidadosamente no sólo la composicion de los cuerpos que provengan de este doble orígen, sino tambien sus propiedades especiales, tales como la solubilidad, forma cristalina definida numéricamente, etc.

Puede ser que se llegue á descomponer estos carburos mixtos en tras circunstancias desconocidas. Bajo este punto de vista, me parece útil añadir que Wurtz haciendo actuar el ácido iodhídrico sobre el etilpropileno, ha obtenido accidentalmente, á la par que el compuesto normal $C^{10}H^{11}I$, otros cuerpos, á saber, el eter etiliodhídrico, C^4H^5I y el compuesto $C^{12}H^{13}I$. El primero corresponde al etileno C^4H^4; mientras que el segundo parece derivar de 2 moléculas de propileno, C^6H^6 reunidas en una, es decir del dipropileno, $C^{12}H^{12}$. Si estos hechos llegan á adquirir un carácter más decisivo, tenderian probar que el etilamilo es en realidad un carburo secundario, simplemente isómero con el amileno. Mas por el presente la cuestion debe quedar indecisa.

LECCION VIGÉSIMA OCTAVA.

ADICION DEL ÓXIDO DE CARBONO.

Sumario.—Oxido de carbono libre; ácido fórmico; ácido propiónico.

Oxido de carbono naciente.—Su orígen.—Trasformacion del ácido cianhídrico en formiato de amoniaco y recíprocamente.

Fijacion del óxido de carbono sobre los alcoholes.—Nitrilos.—Identidad de los nitrilos y de los éteres cianhídricos.—Trasformacion de un alcohol en el ácido de la série superior.

Preparacion de los éteres cianhídricos.

Trasformacion de los éteres cianhídricos en álcalis por el hidrógeno naciente.

Constitucion de los ácidos derivados de los éteres cianhídricos; dos casos distintos.—Acidos de la série aromática; isomeria.—Acidos de la série etílica; identidad.

Aplicacion de las mismas reacciones á los alcoholes poliatómicos.

Vamos á ocuparnos hoy de la formacion de los principios orgánicos condensados que pueden producirse por la adicion de los elementos del óxido de carbono. Citemos algunos ejemplos de este género de síntesis.

Combinando bajo la influencia del estado naciente, el alcohol ordinario y el óxido de carbono, se forma ácido propiónico:

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcohol.}}+C^2O^2=\underbrace{C^6H^6O^4}_{\text{Ac. propiónico.}}.$$

Igual reaccion es aplicable á los demas alcoholes, al fenol, á los alcoholes poliatómicos:

$$\underbrace{C^4H^6O^4}_{\text{Glicol.}}+2C^2O^2=\underbrace{C^8H^6O^8}_{\text{Ac. succinico.}}.$$

á los aldehidos:

$$\underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldehido.}}+C^2O^2+\underbrace{H^2O^2=C^6H^6O^6}_{\text{Ac. láctico.}}.$$

á los ácidos:

$$\underbrace{C^6H^6O^6}_{\text{Ac. láctico.}}+\underbrace{C^2O^2=C^8H^6O^8}_{\text{Ac. succinico.}}.$$

¿De qué modo pueden realizarse estas adiciones del óxido de carbono? Contestaremos que mediante dos métodos:

1.° El primero consiste en fijar el óxido de carbono libre; y es aplicable sólo en algunos casos particulares.

2.° El segundo método fija el mismo óxido naciente, tal como resulta de la descomposicion del ácido cianhídrico; este es mucho más general.

Nos ocuparemos del primero como más apropiado para establecer el principio de la reaccion.

El tipo de las adiciones del óxido de carbono libre se encuentra en la formacion sintética del ácido fórmico expuesta al empezar el curso (p.116)

$$C^2O^2+KO,H\dot{O}=C^2HKO^4,$$

es decir:

$$C^2O^2+H^2O^2=C^2H^2O^4.$$

En cierto sentido estamos autorizados para decir que el ácido fórmico equivale al óxido de carbono, y puede en condiciones determinadas, llegar á ser orígen de óxido de carbono naciente.

La misma reaccion se aplica con rigor á la del óxido de carbono con los alcoholes; he observado, en efecto, que es posible hacer absorber directamente este gas á los alcoholatos alcalinos, de manera que se trasforme el alcohol en ácido propiónico:

$$C^2O^2+C^4H^5NaO^2=C^6H^5NaO^4.$$

Pero la cantidad de propionato sódico que se forma en esta circunstancia es muy débil, el producto principal es formiato; por muchas precauciones que se tomen en la preparacion del alcoholato, el líquido contiene siempre sosa libre, que absorbe óxido de carbono, de preferencia al alcoholato.

El método más general, bajo el punto de vista de las aplicaciones consiste en fijar el óxido de carbono naciente. Fué descubierto simultáneamente en Francia por Dumas, Malaguti y Leblanc, y en Alemania por Kolbe y Frankland. Se apoya en ciertas relaciones, que Pelouze hizo conocer préviamente, entre el ácido cianhídrico y el fórmico. Establecidas estas, mis experiencias sobre la trasformacion del óxido de carbono en ácido fórmico permiten deducir la equivalencia entre el ácido cianhídrico y el mismo óxido de carbono.

Expongamos las investigaciones de Pelouze. Este debió haber observado que cuando se somete el formiato amónico á la destilacion, actuando sobre pequeñas cantidades, esta sal se descompone hácia 160° con formacion de ácido cianhídrico:

$$C^2H^2O^4,NH^3 = C^2HN + 2H^2O^2.$$

Repitamos esta experiencia y veremos que el líquido que destila, tratado convenientemente por una sal de hierro, puede dar azul de Prusia. Sin embargo, el producto principal de esta destilacion, segun Lorin, es de formamida, que no habia sido indicada desde luego.

Sea de esto lo que quiera, con el ácido cianhídrico y por una reaccion inversa se puede obtener el ácido fórmico:

$$C^2NH + 2H^2O^2 = C^2H^2O^4 + NH^3;$$

para lo que es suficiente hacer intervenir un cuerpo capaz de determinar la reaccion y combinarse con el amoniaco. Tratemos en efecto el ácido cianhídrico por el ácido clorhídrico fumante; al momento se vé entrar en ebullicion la mezcla y despues depositarse abundantes cristales de cloruro amónico, en el líquido queda ácido fórmico.

$$C^2HN + 2H^2O^2 + HCl = C^2H^2O^4 + NH^3,HCl.$$

Todos estos hechos han sido señalados por Pelouze.

Concretémonos ahora al punto de vista que nos ocupa y comprenderemos fácilmente cómo en ciertas reacciones el ácido cianhídrico puede mirarse como equivalente del ácido fórmico y por consecuencia del óxido de carbono. Tal es la relacion que aprovecharemos para fijar este óxido sobre las materias orgánicas; nos fijaremos sucesivamente en su combinacion con los alcoholes, los aldehidos y los ácidos.

Empecemos por los alcoholes; se trata de unirlos al óxido de carbono, es decir, de trasformarlos en ácidos que contengan cuatro equivalentes de oxígeno:

$$C^4H^6O^2 + C^2O^2 = C^6H^6O^4.$$

Esto se consigue mediante el óxido naciente, derivado del ácido cianhídrico, ó sea por medio de los éteres cianhídricos; se consigue, digo, porque los éteres son idénticos con ciertos derivados de las sales amoniacales ácidas que nos proponemos formar. Para

comprender mejor el órden histórico de los descubrimientos, hablemos desde luego de estos últimos.

La descomposicion del formiato de amoniaco en agua y ácido cianhídrico sirve de tipo á la descomposicion de las sales amoniacales, cuyo ácido contiene cuatro equivalentes de oxígeno. En general, dada la sal amoniacal de tal ácido, es posible, por procedimientos convenientes, sustraerla bajo la forma de agua todo el oxígeno que contiene, segun la relacion siguiente:

$$C^{2m}H^{2p}O^4,NH^3=2H^2O^2+C^{2m}H^{2p-1}N.$$

Este cuerpo deshidratado $C^{2m}H^{2p-1}N$, es lo que se llama *Nitrilo.* La eliminacion de agua que le da nacimiento puede efectuarse directamente y por la sola accion del calor ó indirectamente con el auxilio de ciertos reactivos. Así el benzoato de amoniaco, por la simple accion del calor, da entre otros productos, el benzonitrilo, líquido oleaginoso descubierto por Fehling y que difiere del benzoato amónico por cuatro equivalentes de agua:

$$C^{14}H^6O^4,NH^3-2H^2O^2=C^{14}H^5N.$$

Dumas, Malaguti y Leblanc en Francia, Kolbe y Frankland en Alemania, consiguieron hácia 1847 generalizar esta reaccion sobre las sales amoniacales de los ácidos homólogos del ácido fórmico. En este estado ha sido necesario recurrir á nuevos artificios, el calor no es suficiente en general para llevar la deshidratacion hasta el límite extremo. El acetato amónico, sometido á la accion del calor, se funde y descompone hácia 220° en agua y acetamida, es decir, en un cuerpo oxigenado que difiere de la sal primitiva en dos equivalentes de agua:

$$C^4H^4O^4,NH^3=C^4H^5NO^2+H^2O^2.$$

Para ir más lejos, es indispensable la intervencion de cuerpos muy ávidos de agua, tales como el ácido fosfórico anhidro. Tratando p. e. la acetamida por dicho ácido, se la quitan dos equivalentes de agua y se trasforma en acetonitrilo:

$$C^4H^5NO^2=H^2O^2+C^4H^3N.$$

La reaccion total ejercida sobre el acetato amónico es en definitiva la siguiente:

$$C^4H^4O^4,NH^3=2H^2O^2=C^4H^3N,$$

tal es el método general para preparar los nitrilos.

Comparemos ahora esta reaccion con la descomposicion del formiato amónico y veremos en seguida que los dos nitrilos acético y fórmico difieren entre sí por C^2H^2, precisamente de la misma manera que los ácidos de las sales generadoras; en otros términos, entre el ácido cianhídrico (nitrilo fórmico) y el acetonitrilo, la diferencia está representada por C^2H^2. Esta observacion condujo á los sabios citados más arriba, á creer que el acetonitrilo podria ser idéntico con el éter cianhídrico y el alcohol metílico, al ménos sus fórmulas son las mismas, porque

$$\left\{\begin{array}{l} C^4H^3N = C^2H^3Cy. \\ C^2H^3Cy = C^2H^4O^2 + HCy - H^2O^2. \end{array}\right.$$

Prepararon entonces directamente los éteres cianhídricos y compararon cada uno de ellos con el nitrilo del ácido de la série superior y reconocieron de este modo que el éter metilcianhídrico es realmente idéntico con el nitrilo acético; el éter cianhídrico del alcohol ordinario es de igual modo idéntico con el nitrilo propiónico; en una palabra, el éter cianhídrico de un alcohol cualquiera es idéntico al nitrilo de ácido comprendido en la série homóloga inmediatamente superior.

Esta identidad conduce á un resultado capital; me refiero á la trasformacion de un alcohol en el ácido superior, por fijacion del óxido de carbono. En efecto, la reaccion que da los nitrilos puede invertirse, es posible fijar agua sobre un nitrilo y reproducir el ácido primitivo. Basta hacer que hierva con la potasa y se obtiene amoniaco y una sal del ácido regenerado:

$$C^4H^3,N + 2H^2O^2 = C^4H^4O^4 + NH^3.$$

La aplicacion de esta reaccion á los éteres cianhídricos se consigue con igual éxito y acaba por establecer la identidad con los nitrilos, á la par que realiza la combinacion efectiva del alcohol con los elementos del óxido de carbono; así sucede con el éter cianhídrico

$$C^6H^5,N + KO,HO + H^2O^2 = C^6H^5KO^4 + NH^3,$$

es decir,

$$C^4H^6O^2 + C^2O^2 = C^6H^6O^4.$$

Y he aquí, bien lo veis, una diferencia esencial entre los éteres cianhídricos y los demas éteres; miéntras que estos sometidos á la accion de los álcalis ó de los ácidos, reproducen el ácido y alcohol generadores, los primeros al contrario, dan amoniaco y un ácido

de nueva formacion, siendo este tal, que en él se hallan los elementos del óxido de carbono sumados á los del alcohol primitivo.

Estos hechos dan á los éteres cianhídricos grande importancia, así que creo útil indicar cuales son los procedimientos por medio de los que pueden prepararse, lo cual tiene tanto más interés, porque uno de estos procedimientos se aplica no sólo á los alcoholes, sino tambien á multitud de otros cuerpos.

Uno de ellos fué indicado por Pelouze, descubridor del éter cianhídrico: consiste en hacer reaccionar el cianuro de potasio sobre el etil-sulfato potásico; se destila la mezcla en baño de aceite y se obtiene el éter buscado:

$$C^4H^5O,KO,S^2O^6 + K(C^2N) = C^4H^5(C^2N) + 2KO,S^2O^6.$$

No dando este procedimiento un producto muy puro, se prefiere el siguiente debido á Williamson y cuya aplicacion es mucho más general.

Se prepara el éter cianhídrico por doble descomposicion entre el cianuro potásico y el éter iodhídrico:

$$C^4H^5I + KC^2N = KI + C^6H^5N.$$

Esta se consigue fácilmente; se introduce en un matraz cierta cantidad del cianuro reducido á polvo fino, y una proporcion de éter, algo superior á la cantidad equivalente: se añade un disolvente de los dos cuerpos y los productos de su reaccion, el cual es el alcohol de 98 centésimas con preferencia al absoluto, que no didisuelve, por decirlo así, las sales.

Se pone en comunicacion el matraz con un refrigerante dispuesto de manera que vuelvan al aparato los vapores condensados, despues se le mantiene aquel á una temperatura próxima á 100°, por diez horas. Terminada la reaccion se inclina en sentido inverso la alargadera y se somete el producto á la destilacion, el líquido obtenido se precipita por el agua, adicionada de cloruro sódico. El éter cianhídrico sobrenada, el cual es un líquido volátil hácia 97°, dotado de olor aliáceo. Se le pone en digestion sobre cloruro cálcico y se le acaba de purificar por una segunda destilacion.

Este procedimiento es general para la preparacion de todos los éteres cianhidricos. En el caso de no ser volátiles, se les aisla con el auxilio de un disolvente, tal que el éter ordinario, despues de haber evaporado en baño de maria el contenido del matraz en el que se ha producido.

El estudio de estos éteres y sus derivados exige aún algunos detalles; voy á fijar algunas reacciones muy notables de estos cuerpos y que se relacionan con el punto de vista que nos ocupa, despues expondremos las pruebas destinadas á establecer con rigor la constitucion de los ácidos que pueden originar estos éteres.

Las reacciones de que queremos hablar, permiten trasformar directamente el éter cianhídrico de un alcohol en el derivado amoniacal de otro alcohol homólogo y más condensado, nuevo método que conviene añadir á los que ya poseemos para la trasformacion de un término de una série en otro de la homóloga inmediatamente superior. En vez de pasar del alcohol al ácido, como anteriormente, vamos á trasformar el éter cianhídrico en el álcali correspondiente, por simple fijacion del hidrógeno naciente:

$$\underbrace{C^4H^5N}_{\text{éter metilcianhídrico.}}+H^4=\underbrace{C^4H^7N.}_{\text{etilamina.}}$$

De aquí una relacion directa entre el alcohol metílico y el ordinario, como lo prueba la fórmula siguiente:

$$\underbrace{C^2H^4O^2+HCy-(H^2O^2+H^4)}_{\text{Série metílica.}}=\underbrace{C^4H^6O^2+(NH^3-H^2O^2)}_{\text{Série etílica.}}$$

Esta reaccion interesante es debida á Mendius, y se efectúa sometiendo el éter cianhídrico á la accion de la amalgama de sodio en presencia del agua.

Debus ha reconocido de igual modo, que basta hacer pasar una corriente de hidrógeno cargado de vapores de ácido cianhídrico por la esponja de platino para combinar lós dos cuerpos; obtiénese de este modo metilamina:

$$C^2HN+4H=C^2H^5N.$$

Una observacion última nos demostrará toda la importancia de la reaccion precedente; por este método se concibe que se puede, en general, trasformar un nitrilo en álcali, es decir, trasformarlo en un derivado amoniacal del ácido

$$C^{2n}H^{2m}O^4+NH^3-2H^2O^2,$$

y un derivado amoniacal en el alcohol correspondiente

$$C^{2n}H^{2m+2}O^2+NH^3-H^2O^2$$

Ahora la reduccion directa de un ácido y su metamorfosis in-

mediata en alcohol, es un problema no resuelto aún, pero vereis aquí cómo llegamos á efectuar sobre los derivados de un cuerpo ciertas reacciones que no pueden realizarse inmediatamente sobre el cuerpo mismo.

Se trata ahora de examinar la constitucion de los ácidos formados por medio de los éteres cianhídricos. ¿Estos ácidos son unitarios ó secundarios? ¿son idénticos con el ácido producido por la oxidacion del alcohol homólogo superior ó bien se diferencian por sus propiedades? Tales son las cuestiones que vamos á discutir. Para proceder con órden, es necesario decir desde luego que la constitucion de los ácidos de que se trata no es siempre la misma, á pesar de la identidad de la reaccion general que los origina. Bajo este punto de vista es necesario considerar dos cosas diferentes, segun que derivan de los éteres cianhídricos homólogos de la serie etílica ó de la benzílica; las demas series no han sido estudiadas hasta el dia.

Empecemos por el último grupo; Sea un ácido $C^{2n}H,^{2n-8}O^4$, obtenido por medio de un éter cianhídrico $C^{2n}H^{2n-9}N$; sea p. e. el ácido. $C^{16}H^8O^4$, obtenido por medio del éter benzilcianhídrico $C^{16}H^7N$, es decir, del éter derivado del ácido cianhídrico y del alcohol benzílico.

$$C^{14}H^8O^2+C^2HN-H^2O^2=C^{16}H^7N;$$

este éter, tratado por la potasa da lugar, en efecto, al ácido $C^{16}H^8O^4$;

$$C^{16}H^7N+2H^2O^2-NH^3=C^{16}H^8O^4$$

Se trata de saber si este nuevo ácido es idéntico con el toluíco $C^{16}H^8O^4$, conocido hace tiempo, puesto que puede obtenerse por la oxidacion del alcohol y del aldehido toluíco verdaderos ó del alcohol $C^{16}H^{10}O^2$ y del aldehido $C^{16}H^8O^2$, ó bien si los dos ácidos son simplemente isoméricos.

Cannizzaro ha reconocido que estos dos ácidos difieren por sus propiedades físicas y sus reacciones. Para citar una propiedad decisiva, bastará decir que el toluíco que proviene del aldehido $C^{16}H^8O^2$, puede regenerar este aldehido, cuando se destila una de sus sales con un formiato (reaccion de Piria):

$$C^{16}H^7CaO^4+C^2HCaO^4=C^{16}H^8O^2+C^2O^4Ca^2O^2.$$

Al contrario, el ácido isómero derivado del éter benzilcianhídrico, sometido á la misma reaccion, no produce ni aldehido volá-

til, ni ningun cuerpo análogo. Los dos ácidos son pues, bien diferentes. Puede ser que esta diferencia sea relativa á una constitucion unitaria en el ácido toluico verdadero y secundaria en su isómero. Si es así, el obtenido mediante el éter cianhídrico contendrá aun los elementos distintos del alcohol benzílico y del ácido fórmico (generador del ácido cianhídrico);

$$C^{16}H^{8}O^{4}=C^{2}H^{2}O^{4}+C^{14}H^{8}O^{2}-H^{2}O^{2}:$$

y será susceptible de regenerar estos dos cuerpos en ciertas condiciones. Este es un punto que hay que esclarecer.

Atendiendo á estos hechos, Rossi piensa con razon, que ha lugar á repetir el mismo exámen comparativo con los ácidos derivados de los éteres cianhídricos correspondientes á los homólogos del alcohol ordinario. El ácido $C^{12}H^{12}O^{4}$ obtenido por medio del éter amilcianhídrico p. e. es decir, el ácido derivado del alcohol amilico $C^{10}H^{12}O^{22}$ es idéntico con el ácido caproíco ordinario $C^{12}H^{12}O^{4}$, es decir con el ácido derivado por la oxidacion del alcohol caproilico; $C^{12}H^{14}O^{2}$.

Rossi ha comparado estos dos ácidos; despues de estudiarlos aislados y algunas de sus sales y los ha trasformado en aldehídos, destilando una de estas con un formiato.

$$C^{12}H^{11}CaO^{4}+C^{2}HCaO^{4}=C^{12}H^{12}O^{2}+C^{2}O^{4}Ca^{2}O^{2}$$

En ambos casos ha obtenido el aldehído caproíco con caractéres idénticos. No contento con esta prueba ha trasformado los dos aldehidos de origen diverso, en los alcoholes correspondientes por la accion del hidrógeno naciente:

$$C^{12}H^{12}O^{2}+H^{2}=C^{12}H^{14}O^{2}$$

los dos alcoholes los ha encontrado tambien idénticos; por último, oxidando estos ha regenerado, dicho químico, un solo ácido capróico, ó sea el generador primitivo de uno de ellos. Queda rigorosamente demostrado que los dos ácidos capróicos, formados el uno con el éter amilcianhídrico, el otro con el alcohol caproílico, son idénticos. Desde luego estamos autorizados para admitir que la misma identidad es extensiva á todos los ácidos de la serie acética, formados segun los dos métodos que he expuesto.

Estos hechos merecen meditarse, porque demuestran que cuando dos cuerpos se reunen para formar un tercer compuesto más condensado, acontece muchas veces que en este las propiedades de los generadores persisten hasta cierto punto.

Así siempre que dos cuerpos de igual fórmula han sido preparados por dos caminos diferentes y presentan alguna diversidad en sus propiedades, aun en las físicas, si esta persiste despues que han pasado á otra combinacion, hay fundamento para creer que en los cuerpos que la presentan no tienen igual constitucion química. En otros términos, estos cuerpos, ó al ménos uno de ellos, debe presentar alguna tendencia á reproducir sus generadores, con tal que se opere en condiciones convenientemente elegidas. Es pues indispensable comprobar su constitucion, por medio de estas pruebas rigorosas y de las que hemos recomendado la aplicacion metódica.

Las teorías que acabamos de exponer relativamente á los alcoholes ordinarios y de su union con los elementos del óxido de carbono se reproducen en el estudio de los alcoholes poliatómicos. Hemos fijado un equivalente de óxido de carbono sobre los alcoholes monoatómicos; igual reaccion es aplicable á aquellos. Una observacion esencial es aquí oportuna; como un alcohol poliatómico puede considerarse como muchos equivalentes intimamente unidos (1) de alcohol monoatómico, resulta que todo alcohol poliatómico podrá reproducir una, dos y tres veces etc., cada una de las reacciones de los monoatómicos, segun que sea este monoatómico, diatómico, triatómico etc., con este motivo podrá fijar 1, 2, 3, etcétera, equivalentes de óxido de carbono, para limitarnos á la cuestion que nos ocupa en este momento.

Apliquemos estas ideas generales á un alcohol diatómico, al glicol. p. e. el cual da lugar, en cierto modo, á todas las reacciones de los monoatómicos duplicadas, y deberá pues, fijar en iguales condiciones, dos equivalentes de óxido de carbono, si se quiere apurar su aptitud á combinarse; pero si la accion no se lleva hasta dicho límite, podrá verificarlo con solo un equivalente.

Las dos reacciones se efectúan precisamente por el intermedio de dos éteres cianhidricos del glicol, segun el mecanismo indicado anteriormente.

Con el éter monocianhidrico se obtiene el ácido láctico:

$$C^4H^6O^4 + C^2O^2 = C^6H^6O^6.$$

Con el éter dicianhidrico el succinico.

$$C^4H^6O^2 + 2C^2O^2 = C^8H^6O^8.$$

(1) Véase mi *Química orgánica fundada en la síntesis* y mis Lecciones pronunciadas en 1862 en la Sociedad Química de París, p. 200 y 214

Desarrollemos estas reacciones. Los éteres cianhídricos del glicol se obtienen fácilmente y por reacciones semejantes á las que nos dan el éter cianhídrico ordinario. Basta hacer que reaccionen el éter monoclorhídrico del glicol sobre el ioduro de potasio, para obtener el éter monocianhídrico correspondiente:

$$C^4H^5ClO^2+KCy=C^4H^5CyO^2+KCl,$$

es decir,

$$C^4H^6O^4+HCy-H^2O^2=C^4H^5CyO^2.$$

Por otra parte

$$C^4H^5CyO^2=C^6H^5NO^2.$$

Tratado por la potasa, se porta como el cianhídrico ordinario; pierde amoniaco y da ácido láctico, idéntico al que se extrae de la carne muscular. Esta reaccion interesante es debida á Vislicenus.

Sea ahora el éter dicianhídrico del glicol, cuerpo descubierto por Maxwell Simpson, y el cual se forma por una reaccion parecida á la precedente, por medio del éter dibromhídrico del glicol (bromuro de etileno):

$$C^4H^4Br^2+2KCy=C^4H^4Cy^2+2KBr,$$

es decir

$$C^4H^6O^4+2HCy-2H^2O^2=C^4H^4Cy^2.$$

Por otra parte

$$C^4H^4Cy^2=C^8H^4N^2.$$

Tratado por la potasa, produce amoniaco y ácido succínico:

$$C^8H^4N^2+4H^2O^2=C^8H^6O^8+2NH^3.$$

Con un alcohol triatómico se puéden obtener compuestos del mismo órden, fijando 1, 2, 3 equivalentes de óxido de carbono etc. Pero es inútil extenderse más en este género de reacciones.

LECCION VIGÉSIMA NOVENA.

ADICION DEL ÓXIDO DE CARBONO.—*(Continuacion).*

Sumario.—Adicion del óxido de carbono á los aldehidos.—Síntesis del ácido láctico.—Los dos ácidos isómeros.

Adicion del óxido de carbono á los ácidos.—Cloruro oxiacético.—Cianuro.—Ácido malónico.

Trasformacion del ácido láctico en succínico.

En la leccion anterior hemos manifestado de qué modo puede sumarse el óxido de carbono á los alcoholes de diversas categorias; vamos á aplicar hoy los mismos métodos á los aldehidos y á los ácidos, lo cual comprende el conjunto de compuestos orgánicos á los que pueden unirse los elementos de dicho cuerpo.

Sean, pues, los aldehidos y tomemos como tipo el ordinario que es, entre todos, el mejor estudiado.

Este tiene por fórmula $C^4H^4O^2$; añadiéndole 1 equivalente de óxido de carbono deberá obtenerse un cuerpo con la de $C^6H^4O^4$:

$$C^4H^4O^2 + C^2O^2 = C^6H^4O^4;$$

pero aquí, á la vez que se fija el óxido hay fijacion de agua:

$$C^4H^4O^2 + C^2O^2 + H^2O^2 = C^6H^6O^6,$$

y se obtiene un ácido láctico, $C^6H^6O^6$, que es el cuerpo descubierto en otro tiempo por Scheele, en la fermentacion de la leche.

Esta relacion entre el aldehido y el ácido láctico, puede establecerse de diferente modo, fundándose en las nociones de análisis, en vez de partir de las ideas de síntesis, es decir, observando ciertas descomposiciones de aquel.

En efecto, cuando se descompone por la accion de la pila, se obtiene en un polo 2 equivalentes de hidrógeno, y en el otro el residuo $C^6H^4O^6$; pero este sistema molecular no es estable, se fracciona y suministra á su vez, como lo ha observado Kolbe, una mezcla de ácido carbónico y aldehido:

$$C^6H^6O^6 = H^2 + (C^2O^4 + C^4H^4O^2).$$

Una experiencia analítica de otro órden, conduce al mismo resultado.

Cuando se lleva á cabo la descomposicion por el calor de un lactato, el de cobre p. e., se obtiene aldehido. A vuestra vista hago el experimento y para manifestar su formacion aprovecho la del aldehidato amónico, compuesto cristalino, $C^4H^4O^2,NH^3$, poco soluble en éter. En resúmen, los productos de la descomposicion del lactato de cobre atraviesan primero un frasco vacío, en el cual se condensan el agua y algunos productos empireumáticos; despues un tubo que contiene cloruro cálcico, destinado á desecar los vapores y por último, otro frasco que contiene éter anhidro saturado de amoniaco. Desde el momento en que se establece la corriente se forma en el éter un precipitado blanco y cristalino, que nos manifiesta la presencia del aldehido. Esta experiencia se hace con toda regularidad y aun ha sido propuesta como método para obtener el aldehido. De este modo se establecen relaciones muy sencillas entre el ácido láctico y dicho cuerpo, fundadas en experiencias analíticas.

Apoyándose en ellas, Strecker pudo realizar la síntesis del ácido láctico. Suma al aldehido los elementos del ácido fórmico con el auxilio de la reaccion general que hemos indicado, es decir, fijando desde luego sobre este aldehido el ácido cianhídrico y sustrayendo de seguida el nitrógeno.

Se consigue el primer resultado, introduciendo en un matraz una mezcla de aldehido y ácido cianhídrico, á la cual se añade una pequeña cantidad de ácido clorhídrico concentrado: poco á poco se produce reaccion y se obtiene un compuesto cristalino, designado desde su descubrimiento con el nombre de *alanina* y que yo prefiero llamar *lactammina*:

$$C^4H^4O^2+C^2HN+H^2O^2=C^6H^7NO^4;$$

cuyo compuesto no es otra cosa que un amido alcalino y ácido láctico:

$$C^6H^7NO^4=C^6H^6O^6+NH^3-H^2O^2.$$

Segun esta observacion, bastará quitarle el amoniaco y fijar el agua sobre el resíduo para obtener ácido láctico. Sin embargo, no se consigue con facilidad sustraer el amoniaco, por no ser el compuesto en cuestion directamente derivado de una sal amoniacal y sí representante de una combinacion más íntima. Strecker lo ha conseguido mediante una reaccion cuyo principio es debido á Piria, y que consiste en destruir en el seno del compuesto, el amonia-

co que no se puede eliminar directamente; cuya descomposicion se efectúa por medio del ácido nitroso y en virtud de la siguiente reaccion.

Sabeis que el ácido nitroso forma con el amoniaco, nitrito amónico NH^3,HO,NO^3, sal descomponible por el calor en nitrógeno y agua:

$$NH^3,HO,NO^3 = 2N + 2H^2O^2.$$

La misma reaccion se aplica al amoniaco combinado, y proporciona el medio de trasformar en compuestos oxigenados gran número de otros orgánicos azoados.

$$C^{2m} H^{2p+1}NO^{2n} + NO^3,HO = C^{2m} H^{2p} O^{2n+2} + N^2 + H^2O^2.$$

Esta es equivalente bajo el punto de vista del cuerpo oxigenado á la siguiente:

$$C^{2m} H^{2p+1}NO^{2n} - NH^3 + H^2O^2 = C^{2m} H^{2p}O^{2n+2}.$$

Aplicándola al caso actual, es decir á la *lactammina*, Strecker ha obnido el ácido láctico:

$$C^6H^7NO^4 + NO^3,HO = C^6H^6O^6 + N^2 + H^2O^2.$$

En resúmen, con el concurso de estas dos reacciones, es fácil formar ácido láctico, fijando el óxido de carbono sobre el aldehido.

Wislicenus ha llegado al mismo resultado con el auxilio de mecanismos algo diferentes, pero más análogos á los que yo he expuesto aquí. Haciendo pasar por aldehido una corriente de gas ácido clorhídrico seco, se obtiene un compuesto muy sencillo, un aldehido clorhídrico:

$$C^4H^4O^2 + HCl - HO = C^4H^4ClO,$$

ó más exáctamente $C^8H^8Cl^2O^2$, porque el carbono está dos veces más condensado en este compuesto que en el aldehido:

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4O^2 + C^4H^4O^2 \\ + HCl \end{matrix}\right\} - H^2O^2 = C^8H^8Cl^2O^2.$$

Este aldehido clorhídrico, tratado por el cianuro potásico en presencia del alcohol, produce el compuesto cianhídrico correspondiente, C^4H^4CyO, ó mejor $C^8H^8Cy^2O^2$:

$$C^8H^8Cy^2O^2 = C^{12}H^8N^2O^2.$$

Finalmente, el aldehido cianhídrico, hervido con una disolucion de potasa cáustica, pierde amoniaco y da ácido láctico:

$$C^{12}H^8N^2O^2 + 5H^2O^2 = 2C^6H^6O^6 + 2NH^3.$$

Se puede alcanzar el mismo resultado con más sencillez aún, sosteniendo á 100° en un vaso cerrado, la mezcla de los tres reactivos, aldehido, ácido clorhídrico y cianuro de potasio: al cabo de cierto tiempo el líquido contiene una cantidad notable de ácido láctico; pero el rendimiento es menor que por los procedimientos anteriores.

El ácido láctico obtenido por medio del aldehido y el óxido de carbono naciente exige un nuevo exámen. Trátase de determinar cuál es su constitucion.

Se conocen desde hace bastante tiempo dos ácidos lácticos, uno descubierto por Scheele, y que se obtiene por la fermentacion de la leche, y el otro extraido por Berzelius y Liebig de la carne muscular; los dos han estado largo tiempo confundidos, mas despues se han reconocido ciertas diferencias entre ellos. Así, las sales de cal, de zinc etc., presentan formas cristalinas diferentes, gozan de solubilidad desigual, contienen diversa cantidad de agua de cristalizacion etc., en una palabra estos ácidos y sus sales, son isómeros y no idénticos. La experiencia prueba que el ácido obtenido por medio del aldehido, es idéntico con el de la fermentacion de la leche y del azúcar, mientras que el que se obtiene descomponiendo el glicol monocianhídrico, por un álcalí, lo es con el de la carne muscular. Me parece que estudiados estos ácidos con más detencion, darian en ciertos casos productos diferentes al descomponerse; cuyos casos aún podrian ser previstos en razon á la diferencia de los procedimientos sintéticos que hoy los dan; porque el uno debe regenerar de preferencia el aldehido y sus derivados y el otro el glicol y su éter (óxido de etileno), con tal que se evite la trasformacion recíproca de éstos dos órdenes de compuestos los unos en los otros. El método experimental que acabamos de describir con relacion al aldehido ordinario, como á propósito para efectuar su combinacion con el óxido de carbono, ha sido aplicado á otros aldehidos dando resultados análogos; luego es un método general.

Pasemos ahora á la adicion del óxido de carbono á los ácidos y citemos algunos ejemplos susceptibles de servir de tipo á este género de adiciones. Más particularmente se ha empleado este método, con ácidos que contienen 6 equivalentes de oxígeno. Si bien es aplicable á no dudarlo, á otros.

Sea el ácido láctico, $C^6H^6O^6$, sumemos á sus elementos los del óxido de carbono y obtendremos el ácido succínico:

$$C^6H^6O^6 + C^2O^2 = C^8H^6O^8.$$

de igual modo, el ácido oxiacético (glicólico) $C^4H^4O^6$, sumándole dicho óxido, dará el ácido málónico:

$$C^4H^4O^6+C^2O^2=C^6H^4O^8.$$

Los dos casos que cito son los únicos realizados completamente hasta aquí, pero representan un método general. Entremos en algunos detalles acerca de la síntesis del ácido malónico.

Se trata de determinar, desde luego, la formacion de un derivado cianhídrico del ácido oxiacético:

$$\left\{\begin{array}{l} C^4H^4O^6+HCy-H^2O^2=C^4H^3CyO^4 \\ \qquad\qquad C^4H^3CyO^4=C^6H^3NO^4 \end{array}\right.$$

Este cianuro oxiacético puede, por otra parte, considerarse como ácido acético, en el cual un equivalente de hidrógeno es reemplazado por otro de cianógeno. Se le obtiene por doble descomposicion, mediante el cloruro oxiacético:

$$C^4H^4O^6+HCl-H^2O^2=C^4H^3ClO^4;$$

este es el ácido acético monoclorado, que representa el derivado clorhídrico del ácido oxiacético que vamos á emplear (1). En efecto, el ácido acético clorado, por la potasa, da cloruro potásico y oxiacetato de potasa:

$$C^4H^3ClO^4+2KO=KCl+C^4H^3KO^6.$$

La preparacion del ácido acético clorado es de las más sencillas: basta hacer pasar una corriente de cloro por ácido acético dilatado en la mitad de su volúmen de agua, calentarlo á ebullicion y exponerlo á la influencia de los rayos solares. Al cabo de algun tiempo, se somete el líquido á destilaciones fraccionadas y se aisla el producto que hierve á 187°, el cual es el ácido acético monoclorado.

Se trasforma este cloruro oxiacético en cianuro, introduciendo el primero en un matraz con un peso equivalente de cianuro de potasio, y se le añade alcohol como disolvente, á fin de poner en contacto los dos reactivos. Se calienta la mezcla en baño de maria por algunas horas, y cuando la reaccion ha terminado, el matraz contiene cianuro oxiacético:

$$C^4H^3CyO^4=C^6H^3NO^4.$$

---

(1) Sin prejuzgar la existencia posible de un cloruro oxiacético isómero, formado por reaccion directa del percloruro de fósforo sobre el ácido oxiacético.

Este cuerpo, sometido á una ebullicion prolongada en presencia de la potasa, produce ácido malónico:

$$C^6H^3NO^4+2H^2O^2-NH^3=C^6H^4O^8,$$

y más exactamente, malonato de potasa $C^6H^2K^2O^8$. Es suficiente añadir un ácido mineral y agitar el todo con gran cantidad de éter, para separar el ácido malónico, el cual se le obtiene cristalizado por evaporacion del éter.

Esta reaccion notable ha sido descubierta há poco por Kolbe y Müller, cada uno por su lado.

Lo que acabamos de hacer con el ácido oxiacético, se realiza igualmente con el láctico (oxipropiónico). El ácido propiónico clorado, $C^6H^5ClO^4$, representa un cloruro láctico; tratado por un álcali, da ácido láctico y un cloruro metálico:

$$C^6H^5ClO^4+2KO=C^6H^5KO^6+KCl.$$

Despues puede trasformarse este cloruro en el cianuro correspondiente, el cual, tratado por la potasa, origina á su vez el ácido succínico; la série de estas reacciones es idéntica á la que he expuesto más arriba.

La metamorfosis directa del ácido láctico en succínico es tanto más interesante, cuanto que aparece enlazada con ciertos efectos de fermentacion. Durante la alcohólica de los azúcares, se obtiene una cantidad de ácido succínico, mientras que en otras condiciones los mismos azúcares producen ácido láctico. El lazo que verdaderamente existe entre esta doble produccion, se pone más de manifiesto cuando se eslabonan los dos ácidos por las relaciones sintéticas que acabamos de señalar.

Tales son los principales hechos que se conocen, relativos á la adicion del carbono á los principios orgánicos.

LECCION TRIGÉSIMA.

ADICION DEL ÁCIDO CARBÓNICO.

Sumario.—Adicion del ácido carbónico:—á un carburo,—á un alcohol,—á un ácido.

Equivalencia entre las adiciones del óxido de carbono y el ácido carbónico.

Procedimientos para fijar el ácido carbónico.

Fijacion del ácido carbónico naciente sobre un principio orgánico libre.— Orígenes.—Gas cloroxicarbónico.—Síntesis del ácido benzóico y del ácido láctico.

Fijacion del ácido carbónico libre sobre un principio orgánico naciente.—Síntesis del ácido acético y del ácido salicílico.

Vamos á estudiar en esta leccion los métodos generales destinados á la adicion del ácido carbónico.

Este estudio está ménos adelantado que el de la del óxido de carbono, porque no se ha encontrado aún un cuerpo que desempeñe el papel del ácido cianhídrico para con el ácido carbónico, cual lo desempeña para con el óxido de carbono. Sin embargo, se han obtenido en este camino resultados muy notables.

Se pueden añadir, los elementos del ácido carbónico á un carburo de hidrógeno, á un alcohol y sin duda á un aldehido y á un ácido. Hé aquí algunos ejemplos de estas adiciones.

Sea desde luego un carburo de hidrógeno; es posible unir á los elementos de este cuerpo los del ácido carbónico en muchas proporciones. En efecto, se consigue:

1.° Combinar 1 equivalente de dicho ácido á 1 de un carburo tal que el formeno:

$$C^2O^4 + C^2H^4 = C^4H^4O^4;$$

y se obtiene ácido acético.

2.° Puede combinarse 1 equivalente de ácido carbónico y 2 de un carburo, como el formeno p. e.:

$$C^2O^4 + 2C^2H^4 = C^6H^6O^2 + H^2O^2$$

y se obtiene de este modo acetona.

3.° Es dado, por último, combinar 2 equivalentes de ácido á 1 de carburo; del formeno:

$$2C^2O^4 + C^2H^4 = C^6H^4O^8;$$

y se produce en estas circunstancias el ácido malónico.

Hemos citado el formeno en los tres ejemplos, pero de igual manera hubiéramos podido igualmente combinarle con otros carburos, tales como la benzina, lo que daria el ácido benzóico:

$$C^2O^4+C^{12}H^6=C^{14}H^6O^4;$$

al etileno, dándonos el ácido láctico:

$$C^2O^4+C^4H^4+H^2O^2=C^6H^6O^6.$$

Sin embargo, en este último caso, siendo acompañado de la fijacion simultánea de los elementos del agua, puede igualmente ser mirado como una adicion del ácido carbónico á un alcohol;

$$C^4H^6O^2+C^2O^4=C^6H^6O^6,$$

puesto que los alcoholes no son otra cosa que carburos unidos á los elementos del agua:

$$C^4H^4+H^2O^2=C^4H^6O^2.$$

Citaremos aún, como particularmente directa, la fijacion del ácido carbónico sobre el fenol, $C^{12}H^6O^2$ cuerpo análogo á los alcoholes:

$$C^{12}H^6O^2+C^2O^4=C^{14}H^6O^6.$$

El producto de esta reaccion es el ácido salicílico.

Es muy probable que los resultados que acabo de señalar para los carburos y los alcoholes, sean aplicables á los aldehidos y á los ácidos, es decir, que pueden unirse estos cuerpos á los elementos del ácido carbónico.

Las reacciones directas de este género son aún poco conocidas; pero es permitido considerar desde ahora bajo este punto de vista los resultados expuestos en la última leccion.

En efecto, si se fija el ácido carbónico sobre el ácido acético, se obtendrá el ácido malónico:

$$C^4H^4O^4+C^2O^4=C^6H^4O^8.$$

Con el ácido propiónico y el carbónico se obtendrá ácido succínico:

$$C^6H^6O^4+C^2O^4=C^8H^6O^8.$$

Estas reacciones, á la verdad, no han sido efectuadas de una sola vez con el ácido carbónico libre ó naciente; pero puede admitirse que se realizan pasando por dos fases sucesivas, es decir, con-

siderando el ácido carbónico como formado de óxido de carbono y de oxígeno:

$$C^2O^4 = C^2O^2 + O^2.$$

Fijando desde luego el oxígeno sobre el ácido acético;

$$C^4H^4O^4 + O^2 = C^4H^4O^6,$$

se obtiene el ácido oxiacético, y despues, combinando este con el óxido de carbono:

$$C^4H^4O^6 + C^2O^2 = C^6H^4O^8,$$

se origina el ácido malónico.

Puede, pues, tenerse la formacion de este último cuerpo, ya como una fijacion del óxido de carbono, ya como de ácido carbónico con la condicion de constituirle en la molécula misma, por medio del oxígeno y despues del óxido de carbono.

De esta manera es como un solo y único hecho, visto bajo diferentes aspectos, conduce á teorias distintas, que es útil tener presente á la par, ya con el fin de deducir hechos nuevos, ya con el de concebir el carácter puramente relativo de aquellas, y de llegar á una crítica más extensa, de las ideas generales de la ciencia.

En general, todo cuerpo susceptible de obtenerse por medio del óxido de carbono, puede serlo mediante el ácido carbónico y recíprocamente. No se trata más que de elegir los generadores correspondientes, cuya diferencia sea inversa de la que existe entre el óxido y el ácido, es decir, representada por 2 equivalentes de oxígeno.

Así, el ácido acético puede prepararse ya con el óxido de carbono y el alcohol metílico:

$$C^4H^4O^4 = C^2H^4O^2 + C^2O^2,$$

ya con el ácido carbónico y el formeno (alcohol metílico desoxidado):

$$C^4H^4O^4 = C^2H^4 + C^2O^4.$$

De igual modo, el ácido láctico podrá obtenerse ya con el óxido de etileno y el óxido de carbono:

$$C^4H^4O^2 + C^2O^2 + H^2O^2 = C^6H^6O^6,$$

ya con el etileno y el ácido carbónico:

$$C^4H^4 + C^2O^4 + H^2O^2 = C^6H^6O^6.$$

La equivalencia entre las reacciones resalta más aún, si se observa que los dos compuestos orgánicos, desigualmente oxidados y que hacen el papel de generadores, pueden prepararse el uno por medio del otro. Así, el alcohol metílico es posible obtenerle por medio del formeno y recíprocamente, etc. Apoyándonos en este género de relaciones hemos llegado á derivar á voluntad un mismo cuerpo, el ácido malónico, ya del óxido de carbono unido al ácido oxiacético que responde á la reaccion efectiva:

$$C^4H^4O^6+C^2O^2=C^6H^4O^8,$$

ya del ácido carbónico, unido al ácido acético:

$$C^4H^4O^4+C^2O^4=C^6H^4O^8,$$

que no representa hasta el presente más que una relacion simbólica.

Aquí conviene hacer una distincion importante, referente á los cuerpos obtenidos de esta manera. Ya los compuestos preparados por las dos vías que acabamos de indicar son idénticos; lo que acontece de ordinario si son unitarios, en cuyo caso el reconocimiento de los cuerpos generadores nada indica evidentemente, tocante á la constitucion de los nuevos compuestos; ya por el contrario, los dos cuerpos no son idénticos, sino isómeros. Los ácidos confundidos con el nombre de *lácticos* son ejemplo de un fenómeno de este órden; el ácido láctico derivado del etileno y del ácido carbónico, no es idéntico con el que deriva del aldehido y del óxido de carbono.

Estamos autorizados para creer que en los casos de esta especie la fusion del carbono que trae su orígen, ya del ácido carbónico, ya del óxido de carbono con el del cuerpo complementario, no es aun completa y que tal es la causa de las diferencias que se notan en las reacciones de los cuerpos, es decir, en su constitucion. En una palabra, uno de los compuestos, si no los dos, será secundario.

Vamos ahora á estudiar los procedimientos con ayuda de los que puede efectuarse la fijacion del ácido carbónico sobre los cuerpos orgánicos. Estos son en número de tres: hacer actuar el ácido carbónico naciente, ó que entren los dos en este último estado.

Citemos tres ejemplos, en cada uno de los que se encuentra aplicado uno de estos metodos:

1.° Combinando con la benzina el ácido carbónico naciente, se obtiene ácido benzóico:

$$C^{12}H^6O^2+C^2O^4=C^{14}H^6O^4.$$

El ácido es producido aquí por cloruro oxicarbónico $C^2O^2Cl^2$.

2.° Combinando el ácido carbónico libre con el formeno naciente, se obtiene el ácido acético:

$$C^2H^4+C^2O^4=C^4H^4O^4.$$

El formeno se origina del formeno potasado C^2H^3K.

3.° Un ejemplo de combinacion entre dos cuerpos al estado naciente se encuentra en la formacion de las acetonas.

La acetona ordinaria, en efecto, puede considerarse como formada por la union del ácido carbónico y del formeno:

$$2C^2H^4+C^2O^4-H^2O^2=C^6H^6O^2$$

ahora, la acetona se produce en la destilacion de los acetatos, condicion en la que el formeno y el ácido carbónico tienden á formarse simultáneamente.

Tales son los tres procedimientos de fijacion del ácido carbónico que vamos á examinar.

El primero consiste en fijar el ácido naciente. Averigüemos desde luego cuáles son las fuentes mediante las que podemos procurárnosle. Para señalar mejor la generalidad del principio indicaremos cierto número de ellas, aunque en su mayor parte hayan quedado hasta ahora sin aplicacion en las experiencias sintéticas.

1.° El gas cloroxicarbónico, $C^2O^2Cl^2$ se nos presenta como un orígen de aquel; este cuerpo se descompone bajo la influencia del agua ó de los álcalis, en ácido carbónico y clorhídrico:

$$C^2O^2Cl^2+H^2O^2=C^2O^4+2HCl.$$

2.° El percloruro de carbono se encuentra en idéntico caso aunque experimenta la descomposicion con gran dificultad bajo la influencia del hidrato de potasa á una alta temperatura ó de la potasa disuelta en el alcohol á la de 100°, en ambos casos con el concurso del tiempo:

$$C^2Cl^4+2H^2O^2=C^2O^4+4HCl.$$

3.° El sulfuro de carbono C^2S^4, puede igualmente bajo la influencia de los álcalis, cambiar su azufre con el oxígeno de aquellos. Es preciso añadir, sin embargo, que los compuestos sulfurosos son los que ménos se prestan á descomposiciones de este género.

Los azoados que derivan del ácido carbónico, pueden utilizarse

como fuentes del mismo cuerpo? Dos de entre ellos, sobre todo, se descomponen fácilmente en presencia del agua; estos son, el ácido ciánico, C^2HNO^2 y el cloruro de cianógeno C^2NCl.

El primero, tratado por el agua, da inmediatamente ácido carbónico, lo que se concibe bien si se observa que el ácido ciánico no es otra cosa que un amido de bicarbonato de amoniaco;

$$C^2HNO^2+2H^2O^2=C^2O^4,NH^3,H^2O^2.$$

El cloruro de cianógeno representa al cloruro correspondiente del ácido cianhídrico:

$$C^2HNO^2+HCl-H^2O^2=C^2NCl;$$

y se descompone, con efecto, al contacto del agua, en ácido clorhídrico, amoniaco y ácido carbónico, segun la relacion que sirvió á Gay-Lussac para establecer su composicion:

$$C^2NCl+2H^2O^2=C^2O^4+NH^3+HCl.$$

Podriamos indicar aún otras sustancias capaces de servir de manantiales de ácido carbónico, mas nos contentaremos con las precedentes, que son bastantes para demostrar la fecundidad de nuestro principio.

Veamos ahora cómo hemos de hacer reaccionar el ácido carbónico naciente sobre las circunstancias orgánicas. Tomaremos como ejemplo la benzina y expondremos una bella experiencia, la síntesis del ácido benzóico, realizada en estos últimos tiempos por Harnitz-Harnhitzky:

$$C^{12}H^6+C^2O^4=C^{14}H^6O^4.$$

La relacion entre la benzina y el ácido benzóico habia sido indicada, como siempre, por fenómenos de un órden opuesto, es decir, por fenómenos de análisis, descubiertos por Mitscherlich. Este sábio observó en 1834 la descomposicion del ácido benzóico por el calor, con produccion de benzina y ácido carbónico; iguales resultados obtuvo con los diversos ácidos que contienen cuatro equivalentes de oxígeno. Llamó la atencion sobre esta manera de descomponerse dichos ácidos, y la formuló diciendo, que todos ellos no son otra cosa que carbonatos de carburos de hidrógeno. Aún no se habia fijado, en esta época, nadie en las ideas de síntesis; hasta hace pocos años, no se trató de sacar del estudio de estos fenómenos de descomposicion las condiciones para ejecutar los recíprocos

de combinacion. Así fué como Harnitz-Harnhitzky, invirtiendo la reaccion precedente, ha realizado la síntesis que nos ocupa.

Hizo desde luego actuar el gas cloroxicarbónico sobre la benzina, y obtuvo el cloruro benzóico:

$$C^{12}H^6 + C^2O^2Cl^2 = C^{14}H^5ClO^2 + HCl.$$

Tratado este por el agua, da ácido benzóico:

$$C^{14}H^5ClO^2 + H^2O^2 = C^{14}H^6O^4 + HCl.$$

Esta reaccion parece muy general; hé aquí los detalles para practicarla. El gas cloroxicarbónico se prepara por la combinacion de volúmenes iguales de cloro y de óxido de carbono, bajo la influencia de la luz solar:

$$C^2O^2 + Cl^2 = C^2O^2Cl^2.$$

El aparato destinado á producirle se compone de un gran matraz con tres tubuladuras. Dos tubos comunicando por dos de ellas opuestas, conducen una corriente regular de ambos gases; se expone el matraz al sol, y una vez realizada la combinacion, el producto resultante sale por la tercera abertura mezclado con el resto de los gases no combinados; se conduce esta mezcla á un segundo matraz de cuello largo y tubulado, en el cual permanece el gas cierto tiempo y se completa la combinacion.

Los dos gases cloro y ácido carbónico deben desecarse de antemano, pero incompletamente, sin lo cual su combinacion no tiene lugar. Deben llegar con una lentitud tal, que el gas contenido en el segundo matraz se halle siempre completamente decolorado, pues que el cloro libre puede formar con los carburos de hidrógeno, compuestos particulares, cuya eliminacion seria muy difícil.

El gas cloroxicarbónico una vez obtenido, se le hace llegar á una retorta ligeramente calentada, de manera que llegue á el y al mismo tiempo, vapor de benzina, proporcionada por un pequeño matraz lateral, de cuyo modo la reaccion se verifica fácilmente y los dos vapores se combinan.

Harnhitzky ha obtenido por esta vía cantidades bastante considerables del cloruro benzóico. Se separa este de la benzina en exceso, por destilacion, cosa facil, pues el cloruro hierve á 187° y la benzina á 80,°5. No resta más que descomponer el cloruro por el agua para obtener el ácido benzóico cristalizado.

El gas cloroxicarbónico ha sido aplicado tambien á la síntesis del ácido láctico mediante el etileno, por Lippman.

Poniendo en presencia los dos gases, se observa formacion de un cloruro correspondiente al ácido láctico:

$$C^4H^4+C^2O^2Cl^2=C^6H^4Cl^2O^2$$

Este cloruro, descompuesto por el agua ó mejor por los álcalis, por la potasa p. e., produce lactato de potasa y cloruro potásico:

$$C^6H^4Cl^2O^2+3(KO,HO)=C^6H^5KO^6+2KCl+H^2O^2,$$

es decir,

$$C^6H^4Cl^2O^2+2H^2O^2=C^6H^6O^6+2HCl.$$

El ácido láctico así obtenido, parece el mismo que el que deriva del glicol y por consiguiente idéntico con el de la carne muscular.

Es pobable que este modo de fijar el ácido carbónico convenientemente modificado, pueda aplicarse de igual modo á los alcoholes, á los ácidos, á los aldehidos, etc.

El segundo método consiste en combinar el ácido carbónico libre y el principio orgánico naciente: tomemos como ejemplo los carburos nacientes.

La reaccion final equivale á la siguiente:

$$C^4H^4+C^2O^4+H^2O^2=C^6H^6O^6$$

Los manantiales más cómodos de estos, á que podemos recurrir, son los radicales metálicos compuestos, ó sean el zinc-metilo, C^2H^3Zn, el potasio-metilo, C^2H^3K, el mercurio-metilo, C^2H^3Hg, el zinc-etilo, C^4H^5Zn, etc. Como se trata aquí de descomponer el ácido carbónico libre, elegiremos radicales cuyo metal sea particularmente ávido de oxígeno, ó dicho de otro modo, los que tienen por base el potasio, sódio y en general los metales alcalinos. Así es como ha procedido Wanklyn y ha observado, que el potasio-etilo, metilo, etc., se combinan directamente con él y realizado la síntesis de los ácidos con 4 equivalentes de oxígeno:

Acetato......... $C^2H^3K+C^2O^4=C^4H^3KO^4$.

Propionato .... $C^4H^5K+C^2O^4=C^6H^5KO^4$.

Para realizar estas experiencias debe prepararse de antemano el radical potasado; compuesto difícil de obtener atendiendo á que no se produce en la reaccion directa del potasio sobre el éter iodohídrico. Pero se ha conseguido prepararle, tratando el radical zíncico por el potasio, precisamente como se opera para trasformar el cloruro zíncico en el potásico:

$$C^2H^3Zn+K=C^2H^3K+Zn.$$

La operacion debe conducirse con cuidado y en una atmósfera de hidrógeno, no pudiendo destilarse el producto por ser muy alterable por el oxígeno y la humedad. Luego que se ha obtenido (1), se hace llegar al vaso en que se ha preparado, una corriente de ácido carbónico seco, verificándose al momento la combinacion con desprendimiento de calor y formacion directa de potasa.

Kolbe ha aplicado un método análogo, pero más fácil de ejecutar, á la trasformacion del fenol, $C^{12}H^6O^2$, en ácido salicílico, $C^{14}H^6O^6$, siempre por fijacion del ácido carbónico:

$$C^{12}H^6O^2 + C^2O^4 = C^{14}H^6O^6.$$

Aquí son necesarias ciertas precauciones; en efecto, el ácido carbónico libre y el fenol libre tambien, no dan lugar á reaccion alguna; ninguna ventaja se obtiene tampoco con el ácido libre y el fenato de potasa; sin embargo, en esta circunstancia hay ya un principio de combinacion. Mas esta se verifica de una manera decidida, desde el momento en que se hace actuar el ácido carbónico libre sobre el fenato de potasa naciente.

He aquí cómo se procede: se introduce fenol en un matraz y se hace llegar á este una corriente de ácido carbónico seco; se calienta ligeramente el todo y se proyectan poco á poco en la vasija, fragmentos de potasio (ó de sodio); el metal se disuelve con rapidez desprendiéndose calor, y en el mismo momento el ácido carbónico es absorbido. Cuando la experiencia ha terminado el matraz contiene salicilato de potasa, mezclado con un exceso de fenato de la misma base. Para separar el ácido salicílico, basta disolver esta mezcla en el agua y añadir ácido clorhídrico diluido; el fenol no combinado se separa bajo la forma de una capa oleosa, arrastrando al ácido salicílico: se agita esta capa con una solucion acuosa concentrada de carbonato amónico, la que forma salicilato amónico, que permanece disuelto en la parte acuosa; finalmente, se hace hervir esta, se la filtra y añade ácido clorhídrico; el salicílico no tarda en cristalizar en hermosas agujas.

La misma fijacion del ácido carbónico puede realizarse con el auxilio de un procedimiento idéntico, sobre diferentes cuerpos análogos al fenol, tales como el crisol, $C^{14}H^8O^2$, el timol, $C^{20}H^{14}O^2$, y aun otros. *A priori* podemos aplicar este método á los alcoholes, pero cualquiera que sean las analogías aparentes que existen en-

(1) El producto que se obtiene en realidad es una combinacion del potasio-étilo y el zin-étilo.

tre los fenoles y los alcoholes, la reaccion no da en tal caso resultado alguno.

Sea como quiera, resulta de lo que precede, que los ácidos orgánicos pueden formarse en general por la combinacion del óxido de carbono y del ácido carbónico con los carburos de hidrógeno, los alcoholes, los aldehidos y los ácidos. Resumamos en pocas palabras los principios de estas síntesis interesantes:

1.° Los ácidos con 4 equivalentes de oxígeno tales como el acético, benzóico etc., se obtienen sumando ya el óxido de carbono á los alcoholes, ya el ácido carbónico á los carburos de hidrógeno.

2.° Los ácidos con 6 equivalentes de oxígeno, tales como el ácido láctico, oxiacético, salicílico etc., se preparan por la union del óxido de carbono y los elementos del agua á los aldehidos, ó los alcoholes diatómicos, y se obtienen tambien por la del ácido carbónico y los elementos del agua con los carburos de hidrógeno.

3.° Los ácidos con 8 equivalentes de oxígeno pueden formarse haciendo actuar carbono naciente sobre los alcoholes diatómicos ó sobre los ácidos con 6 equivalentes de oxígeno; ó bien aun, combinando los elementos del ácido carbónico con los ácidos de 4 equivalentes de oxigeno y así sucesivamente, para los que contengan 10, 12, 14 etc. de dicho elemento.

LECCION TRIGÉSIMA PRIMERA.

ADICION DEL ÁCIDO CARBÓNICO.—TEORÍA DE LAS ACETONAS.

Sumario.—Acetona ordinaria.—Preparacion.—Fórmulas.—Otras acetonas.—Experiencias y teoría de Chancel.—Objeciones.

Teoría nueva.—Las acetonas están formadas por la combinacion del ácido carbónico y los carburos de hidrógeno.—Desarrollo y consecuencias.—La formacion de los cuerpos pirogenados deducida de un mismo principio general, el de lás condensaciones simultáneas.—Relaciones entre la acetona y el ácido acético.

Constitucion de las acetonas.—Analogía con los aldehidos.—La acetona engendra el propileno, el hidruro de propileno y el ácido propiónico.—Trasformacion de la acetona en alcohol propílico.—Las acetonas son cuerpos unitarios que representan los aldehidos de los alcoholes, obtenidos por hidratacion de los carburos de hidrógeno.

Vamos á ocuparnos hoy de las acetonas; estas son cuerpos cuya constitucion ha sido muy controvertida y que han dado lugar á teorías muy diversas. En general, se las ha asimilado á los principios secundarios; yo por el contrario las considero unitarios. En efecto, en las condiciones en que se las estudia más comunmente, me parece resultan de la combinacion completa de los carburos de hidrógeno naciente con el ácido carbónico naciente tambien. Atendiendo á este modo de formarse, creo debe referirse su estudio á las nociones sintéticas que ahora estudiamos. Pero ántes de exponer su generacion teórica, recordemos la experimental y las hipótesis sucesivas que se han emitido sobre su constitucion.

El tipo de la clase es la acetona ordinaria; producto que se obtiene abundantemente en la destilacion seca de los acetatos y en particular en la de los alcalinos.

He aqui cómo se procede: se introduce acetato de cal en una retorta de grés que se rodea de carbon. La descomposicion principia hácia los 400° de temperatura; se recogen los liquidos volátiles que se desprenden y se condensan en un recipiente cuidadosamente enfriado. Cuando la operacion ha terminado, se toman estos líquidos, se les dilata en su volúmen de agua, con el objeto de separar diversos productos empireumáticos; se decanta la capa acuosa y se la rectifica en baño de maría. El producto volátil se le deseca entonces con el auxilio de cal viva y de cloruro cálcico, cuyo contacto no debe prolongarse más allá de 24 horas, despues se

redestila á punto fijo, á la temperatura de 56°, obteniéndose de este modo acetona. Si se quiere proceder á una purificacion absoluta sería necesario hacer pasar la acetona por una combinacion cristalina uniéndola al bisulfito de sosa, como diremos más adelante.

La acetona fué analizada por Dumas y Liebig, cada uno por su parte, hace 30 años; su fórmula empírica se encontró igual á C^3H^3O; de la cual resulta puede referirse por una relacion regular, al ácido acético que la originó:

$$C^4H^4O^4 = C^3H^3O + CO^2 + HO.$$

En otros términos, en la descomposicion del ácido acético, la acetona toma orígen en virtud de una simple eliminacion de agua y de ácido carbónico. La relacion es aún más manifiesta cuando se refiere á la descomposicion de un acetato, tal como el de cal:

$$C^4H^3CaO^4 = C^3H^3O + CaO, CO^2$$

Pero estas ecuaciones no representan mas que fórmulas empíricas; en efecto la C^3H^3O, no corresponde más que á 2 volúmenes de acetona; para llevarla á 4, ó sea á la unidad comun de todas las fórmulas de sustancias orgánicas, es necesario duplicarla y escribir $C^6H^6O^2$ y entonces su formacion se expresa:

$$2C^4H^3CaO^4 = C^6H^6O^2 + C^2O^4, Ca^2O^2$$

es decir;

$$2C^4H^4O^4 = C^6H^6O^2 + C^2O^4 + H^2O^2.$$

Tal es la reaccion que da nacimiento á la acetona.

En la formacion de este compuesto es preciso observar que se condensa el carbono, puesto que contiene en el mismo volúmen mitad más de este que el ácido acético. No tardó en generalizarse la reaccion en virtud de la cual se origina; á poco tiempo Mitscherlich y Peligot, destilando el benzoato de cal obtuvieron la benzona, lo que se expresa de un modo semejante al de aquella:

$$C^{14}H^6O^4 = C^{13}H^5O + CO^2 + HO.$$

De igual manera la fórmula $C^{13}H^5O$, no representando más que 2 volúmenes, es necesario doblarla para darse cuenta de su formacion:

$$2C^{14}H^6O^4 = C^{26}H^{10}O^2 + C^2O^4 + H^2O.$$

Desde está época se obtuvieron resultados análogos con la ma-

yor parte de los ácidos que contienen 4 equivalentes de oxígeno; de tal suerte, que se puede establecer la regla siguiente: Todo ácido con 4 equivalentes de oxígeno, descompuesto por el calor, da un cuerpo correspondiente á la acetona, con produccion simultánea de ácido carbónico y agua; lo que puede representarse por la relacion general siguiente:

$$2C^{2m}H^{2n}O^{4} = C^{4m-2}H^{4n-2}O^{2} + C^{2}O^{4} + H^{2}O^{2}.$$

La ley de la formacion de las acetonas, así definida, con relacion á los ácidos generadores, nos encontramos en el caso de preguntarnos cuál es la constitucion de estos cuerpos. ¿Son principios secundarios ó unitarios? ¿Cuáles son las séries de compuestos orgánicos que resultan de sus metamorfosis?

Al principio, las acetonas fueron consideradas como compuestos secundarios, resultado de la union de dos principios secundarios tambien, tales que el número de equivalentes de carbono contenido en cada uno de ellos, no sobrepujase al del ácido generador; se fundaban particularmente en el hecho de que toda acetona regenera el ácido correspondiente bajo la influencia de los agentes de oxidacion.

Este modo de ver, fué precisado en 1842 por Chancel, á consecuencia de experiencias muy notables, llevadas á cabo sobre la destilacion de los butiratos y valeratos. Habiendo sido preparado por primera vez en grande cantidad el ácido butírico por Pelouze y Gélis, Chancel sometió los butiratos á la descomposicion por e calor y á un estudio detenido, reconociendo que en la destilacion, á la vez que la butirona, $C^{14}H^{14}O^{2}$, se formaban diversos productos accesorios; uno de ellos posee la misma fórmula que el aldehido butírico $C^{8}H^{8}O^{2}$, y propiedades tan parecidas á las de un aldehido, que por mucho tiempo los dos cuerpos fueron considerados idénticos. Hasta despues de algunos años no se demostró que sólo eran isómeros. Guiado por la produccion simultánea de la butirona y butirol, Chancel ideó una teoría ingeniosa, segun la cual, la primera no es otra cosa que una combinacion del segundo, con un éter derivado de este aldehido. En efecto, si se añaden al butirol los elementos del propileno, $C^{6}H^{6}$, se obtiene la fórmula de la butirona:

$$C^{8}H^{8}O^{2} + C^{6}H^{6} = C^{14}H^{14}O^{2}.$$

La butirona parece, pues, puede ser considerada como un propilbutirol, derivado de la combinacion del butirol con el alcohol propílico:

$$C^{8}H^{8}O^{2} + C^{6}H^{8}O^{2} - H^{2}O^{2} = C^{14}H^{14}O^{2}.$$

De igual modo, en la destilacion de los valeratos, al mismo tiempo que la valerona,

$$2C^{10}H^{10}O^{4}—C^{2}O^{4}—H^{2}O^{2}=C^{18}O^{18}O^{2},$$

se forma gran cantidad de valerol, cuerpo isómero con el aldehido valeriánico. El valerol y la valerona tienen entre sí relaciones del mismo órden que las precedentes:

$$C^{10}H^{10}O^{2}+C^{8}H^{10}O^{2}—H^{2}O^{2}=C^{18}H^{18}O^{2}.$$

La valerona se halla asociada á un butilvalerol.

Estas mismas relaciones son igualmente aplicables á la acetona normal, a que viene á ser un metilaldehido: (1)

$$C^{4}H^{4}O^{2}+C^{2}H^{4}O^{2}—H^{2}O^{2}=C^{5}H^{6}O^{2},$$

derivado de un aldehido isómero ó idéntico con el ordinario. En general, toda acetona vista de este modo, no es sino la combinacion de un aldehido correspondiente al ácido generador y un alcohol que contiene 2 equivalentes de carbono ménos que este ácido.

Esta teoría ingeniosa fué casi universalmente adoptada y figura aún en la mayor parte de los tratados elementales. Sin embargo, yo la considero como inexacta, porque conduce á ciertas consecuencias que la experiencia no confirma; tales son las siguientes:

1.ª Si esta teoria es verdadera, debe ser posible el reproducir, por alguna reaccion, los aldehidos y los alcoholes que se suponen combinados con las acetonas. Hasta aquí todas las tentativas hechas en este sentido desde hace 20 años han dado resultados negativos.

2.ª Debió poderse realizar la síntesis de las acetonas, por medio de los aldehidos y de los alcoholes, ó de cuerpos susceptibles de trasformarse en ellos por simple fijacion de los elementos del agua, lo cual no se ha conseguido hasta hoy.

3.ª El butirol, el valerol etc., no son verdaderos aldehidos correspondientes á los alcoholes conocidos antiguamente.

4.ª La formacion simultánea del butirol y de la butirona p. e., en la destilacion seca de los butiratos no presenta un carácter exclusivo y necesario que se creyó desde luego entrever. Segun las experiencias de Limpricht y de Friedel, la destilacion de un butirato da no solamente butirol, $C^{8}H^{8}O^{2}$ y butirona, $C^{14}H^{14}O^{2}$, sino tambien toda una série de compuestos oxigenados intermediarios,

(1) Metilacetilo de Gerhardt.

los unos homólogos, tales como $C^{10}H^{10}O^{2}$, $C^{12}H^{12}O^{2}$, los otros ménos oxigenados, tales como $C^{12}H^{10}O^{2}$ etc. Luego la teoría precedente no comprende la formacion de estas combinaciones intermediarias, de las que el butirol y la butirona parecen no ser, sin embargo, más que casos particulares.

5.ª Finalmente, siempre, y segun esta teoría, las acetonas son compuestos secundarios formados por la asociacion de dos principios más simples é incapaces de reproducir los cuerpos unitarios que contengan el mismo número de equivalentes de carbono que ellas. Además, demostraremos muy pronto que la acetona ordinaria puede engendrar muchos cuerpos unitarios que contengan 6 equivalentes de carbono, tales como el propileno, $C^{6}H^{6}$, un alcohol propílico, $C^{6}H^{8}O^{2}$, el ácido propiónico, $C^{6}H^{6}O^{4}$ etc. Con relacion á este punto, así como á los precedentes, la teoría que identifica la acetona con un éter metílico del aldehido ordinario es defectuosa.

He aquí otra teoría que me parece más general y que da cuenta de los hechos con mas exactitud. Basta reflexionar acerca de las condiciones en las que las acetonas se originan, para conocer que deben considerarse como formadas por la combinacion del ácido carbónico naciente con los carburos de hidrógeno.

Sea, en efecto, la descomposicion del ácido acético; en ella, se desarrolla formeno y ácido carbónico y estos son los productos fundamentales. Supongamos que estos dos cuerpos nacientes se reunen y tendremos acetona:

$$C^{2}O^{4},H^{2}O^{2}+2C^{2}H^{4}-2H^{2}O^{2}=C^{6}H^{6}O^{2} \text{ (1)}.$$

Apliquemos la misma reaccion á otras acetonas y llegaremos á resultados análogos. Así la butirona puede mirarse como una combinacion del ácido carbónico y del hidruro de propileno:

$$C^{2}O^{4},H^{2}O^{2}+2C^{6}H^{8}-2H^{2}O^{2}=C^{14}H^{14}O^{2},$$

es decir, de dos cuerpos que resultarian del fraccionamiento normal del ácido butírico:

$$C^{8}H^{8}O^{4}=C^{2}O^{4}+C^{6}H^{8}.$$

De igual modo la benzona se convierte en una combinacion de benzina y de ácido carbónico:

$$C^{2}O^{4},H^{2}O^{2}+2C^{12}H^{6}-2H^{2}O^{2}=C^{26}H^{10}O^{2}.$$

(1) Escribimos aquí la fórmula del ácido carbónico con un doble equivalente de agua, para que se adviertan las analogías entre esta reaccion y la de los demas ácidos, sobre los compuestos orgánicos en general.

No es esto todo; esta manera de ver las acetonas tiene una significacion más general, porque vamos á demostrar que comprende asimismo los cuerpos pirogenados producidos simultáneamente, tales como el butirol, $C^8H^8O^2$, los compuestos homólogos $C^{10}H^{10}O^2$, $C^{12}H^{12}O^2$, y tambien otros, como $C^{12}H^{10}O^2$.

Es fácil fundar este resultado, recordando la formacion de los carburos de hidrógeno que hemos observado antes en la destilacion seca de los acetatos, de los butiratos, etc. En estas condiciones al lado del carburo normal, derivado de la sal descompuesta por una eliminacion regular de ácido carbónico, hemos obtenido al mismo tiempo la série de carburos homólogos de este, ya superiores, ya inferiores; y de igual suerte otras séries de carburos ménos hidrogenados, tales como $C^{2n}H^{2n}$.

Entonces nos explicamos cómo se producen en virtud de un mismo principio general, el de las condensaciones simultáneas. En el momento que estos diversos carburos y el ácido carbónico se desprenden, cierta parte de aquellos y de este, experimentan una accion recíproca y desarrollan compuestos particulares; estos son precisamente los cuerpos pirogenados que acabamos de enumerar.

Tomemos desde luego el formeno y sus homólogos y veamos qué compuestos pueden derivarse de ellos.

Supongamos p. e. que á la vez que el formeno se origina el hidruro de etileno, es decir, un carburo homólogo; podremos obtener:

1.° Una combinacion entre 2 equivalentes de formeno y de ácido carbónico, esto es, la acetona $C^6H^6O^2$:

$$C^2O^4,H^2O^2+2C^2H^4-2H^2O^2=C^6H^6O^2;$$

2.° Otra entre 2 equivalentes de hidruro de etileno y ácido carbónico, y será un cuerpo de la fórmula $C^{10}H^{10}O^2$;

$$C^2O^4,H^2O^2+2C^4H^6-2H^2O^2=C^{10}H^{10}O^2;$$

3.° Una combinacion entre 1 equivalente de cada uno de estos dos carburos, formeno é hidruro de etileno y ácido carbónico, la cual será aún un homólogo de la acetona, el compuesto, $C^8H^8O^2$, que representará en cierto modo un carbonato de los dos carburos de hidrógeno:

$$C^2O^4,H^2O^2+\left\{\begin{matrix}C^2H^4\\C^4H^6\end{matrix}\right\}-2H^2O^2=C^8H^8O^2.$$

Si se producen carburos más condensados que el hidruro de

etileno, se podrán obtener otras acetonas homólogas, tales como las siguientes:

$$C^2O^4, O^2H^2 + \left\} \begin{matrix} C^2H^4 \\ C^6H^8 \end{matrix} \right\{ - 2H^2O^2 = C^{10}H^{10}O^2.$$

$$C^2O^4, H^2O^2 + \left\} \begin{matrix} C^2H^4 \\ C^8H^{10} \end{matrix} \right\{ - 2H^2O^2 = C^{12}H^{12}O^2.$$

Uno de estos cuerpos, representado por $C^{10}H^{10}O^2$, y derivado del formeno é hidruro de propileno, será isómero ó idéntico con el cuerpo derivado de 2 equivalentes de hidruro de etileno. Los fenómenos de isomeria deben ser muy frecuentes en este género de sustancias.

Muchos de estos compuestos, previstos por la teoría, se encuentran en efecto entre los productos que acompañan á las acetonas normales en la destilacion seca. Aún se los obtiene, y más regularmente, descomponiendo por el calor dos sales mezcladas; así es como Williamson ha preparado las acetonas mixtas, las que no son, bajo el punto de vista que nos ocupa, más que los derivados carbónicos de dos carburos de hidrógeno distintos.

Las consecuencias de esta teoría se extienden aún más allá de los derivados de la série forménica, puesto que se observan en la destilacion seca ciertos carburos pertenecientes á otras séries, tales como el etileno C^4H^4, el propileno C^6H^6, etc. Ahora, si las ideas que exponemos son fundadas, deberemos obtener cuerpos formados por la reaccion de estos carburos sobre el ácido carbonico naciente; esta prevision está conforme con la experiencia. Así, p. e. en la destilacion de los acetatos y de diversas sustancias orgánicas, al lado de los cuerpos pirogenados $C^{2n}H^{2n}O^2$, se observan sustancias diferentes y ménos hidrogenadas. Estas últimas pueden considerarse como resultado de la combinacion del ácido carbónico con los carburos de muchas séries diferentes, tales como un carburo forménico y otro etilénico, en conformidad con reacciones análogas á la que sigue:

$$C^2O^4, O^2H^2 + \left\} \begin{matrix} C^6H^8 \\ C^4H^4 \end{matrix} \right\{ - 2H^2O^2 = C^{12}H^{10}O^2.$$

Deesta manera se da uno cuenta de la formacion de cuerpos ménos hidrogenados que las acetonas propiamente dichas.

En resúmen, la produccion de todos los cuerpos pirogenados

puede explicarse por el mismo principio general, el de las condensaciones simultáneas. Este principio explica á la vez la formacion de todos los carburos producidos en la destilacion seca, por la condensacion de un mismo carburo con ó sin deshidrogenacion la formacion de cuerpos oxigenados producto al mismo tiempo, dela union de estos mismos carburos con el ácido carbónico.

Se desprende tambien de la teoría precedente y merece llamar vuestra atencion lo que sigue. Acabais de ver que la acetona puede ser mirada como constituida por la combinacion del ácido carbónico con 2 equivalentes de formeno:

$$2C^2H^4+C^2O^4,H^2O^2-2H^2O^2=C^6H^6O^2.$$

Por otra parte, la acetona es neutra, precisamente como podria serlo un éter carbónico, formado por la union de 2 equivalentes de alcohol con 1 de ácido carbónico (bibásico), segun la misma ecuacion general. Toda la diferencia descansa en la constitucion de los dos compuestos, secundaria para el éter carbónico, unitaria para la acetona, como veremos bien pronto. Fijándonos solo en las analogías, nos vemos llevados á admitir, tanto en un caso como en el otro, la posibilidad de cierto compuesto, en el cual el ácido carbónico unido á 1 solo equivalente del cuerpo antagonista, no hubiese perdido sino la mitad de su capacidad de saturacion.

Este compuesto existe, en efecto, es el ácido etilcarbónico en el caso de las combinaciones etéreas; el ácido acético en el de las forménicas.

Hemos expuesto (p. 329) de qué manera el ácido acético puede obtenerse por síntesis, con el auxilio del formeno y del ácido carbónico, segun la relacion siguiente:

$$C^2O^4,H^2O^2+C^2H^4-H^2O^2=C^4H^4O^4.$$

Esta ecuacion indica al mismo tiempo que el compuesto debe ser monobásico, lo que la experiencia acredita; y ser capaz de combinarse con otro equivalente de carburo cualquiera; con 1 de formeno p. e.:

$$C^4H^4O^4+C^2H^4-H^2O^2=C^6H^6O^2.$$

De aquí una nueva manera de representar la acetona ordinaria, ó sea como un compuesto de ácido acético y de formeno, comparable por la manera de formarse con el éter etilcarbónico ó éter acético, aunque la constitucion de los dos cuerpos es bien diferente.

En resumen, el ácido acético puede mirarse bajo el punto de vista de su síntesis, no de su constitucion, como el primer éter formenico del ácido carbónico, ó sea su éter ácido; mientras que la acetona seria el segundo, es decir, el éter neutro del ácido carbónico.

Esta manera de considerar los hechos es aplicable á otras acetonas. Sea la butirona p. e.; el ácido butírico puede ser tenido como el primer éter carbónico, es decir, el éter del hidruro de propileno:

$$C^6H^8 + C^2O^4, H^2O^2 - H^2O^2 = C^8H^8O^4,$$

mientras que la butirona representa el segundo, es decir el éter neutro:

$$2C^6H^8 + C^2O^4, H^2O^2 - 2H^2O^2 = C^{14}H^{14}O^2.$$

Se puede aún comparar la butirona á un éter neutro, tal que el etilcarbónico ó éter acético, y asimilar su formacion á la de un éter de ácido butírico:

$$C^8H^8O^4 + C^6H^8 - H^2O^2 = C^{14}H^{14}O^2.$$

Lo mismo relativamente á otras acetonas simples, siendo estas consideraciones extensivas tambien á las acetonas mixtas.

Sea p. e. la acetona mixta, $C^{10}H^{10}O^2$, que se produce en la destilacion de una mezcla de acetato y butirato. Hemos visto que puede considerarse (bajo el punto de vista de la síntesis solamente) como un carbonato de formeno y de hidruro de propileno:

$$C^2O^4, H^2O^2 \left. \begin{array}{l} + C^2H^4 \\ + C^6H^8 \end{array} \right\} - 2H^2O^2.$$

Pero es evidente que puede verse de igual manera como un éter neutro del ácido acético y del hidruro de propileno:

$$C^4H^4O^4 + C^6H^8 - H^2O^2,$$

ó bien, como un éter neutro del ácido butírico y del formeno:

$$C^8H^8O^4 + C^2H^4 - H^2O^2.$$

Los derivados carbónicos, acéticos etc., los carburos poliatómicos, tales como el etileno, el acetileno etc. bajo el punto de vista de esta discusion, darán lugar á una variedad especial de otros derivados, pero creo inútil extenderme acerca de la formacion de estos compuestos.

No sólo las teorías que preceden se desprenden del estudio de los hechos relativos á la accion recíproca entre el ácido carbónico naciente y los carburos de hidrógeno, sino que tambien la síntesis de la acetona efectuada más directamente en estos últimos años, viene á prestarlas nuevo apoyo. Esta síntesis puede obtenerse mediante el ácido carbónico libre y los carburos de hidrógeno. He aquí como:

Se trata de formar directamente la acetona y el ácido acético, conforme á las dos relaciones siguientes:

$$C^2O^4,H^2O^2+C^2H^4-H^2O^2=C^4H^4O^4$$
$$C^2O^4,H^2O^2+2C^2H^4-2H^2O^2=C^6H^6O^2.$$

En cuanto á la primera, la hemos expuesto en la última Leccion vimos que se obtenia el ácido acético haciendo reaccionar el formeno potasado y el ácido carbónico:

$$C^2H^3K+C^2O^4=C^4H^3KO^4.$$

La segunda ha sido efectuada por Freund, haciendo actuar el formeno naciente sobre el ácido acético naciente tambien. Como orígen del primero, se ha tomado el zinc-metilo, C^2H^3Zn; del segundo el cloruro acético, y se ha obtenido la acetona:

$$C^2H^3Zn+C^4H^3ClO^2=ZnCl+C^6H^6O^2.$$

Esta es una demostracion más completa aún de las teorías que acaban de desarrollarse.

Examinemos ahora cuál es la constitucion de las acetonas: ¿estos cuerpos son unitarios ó secundarios? ¿Qué funciones químicas desempeñan? ¿A qué séries pertenecen los cuerpos que pueden engendrar?

1.° Citemos desde luego el primer hecho que nos va á dar alguna luz sobre su funcion, estableciendo cierta analogía entre ellas y los aldehidos. Sabeis que la mayor parte de estos tienen la propiedad de formar con los bisulfitos alcalinos compuestos perfectamente cristalizados y bien definidos; propiedad accesoria, pero muy generalizada á esta clase de principios. Un gran número de acetonas gozan de esta propiedad.

A vuestra vista formo este compuesto con la acetona ordinaria y una solucion concentrada de bisulfito de sosa; la combinacion se efectua con desprendimiento de calor considerable; así que debe prepararse con mezcla frigorífica á fin de evitar pérdida de aque-

lla. Para regenerarla, se escurren los cristales, se les exprime para sustraér el exceso de líquido que los impregna, y por último se les descompone por el carbonato de sosa.

Esta experiencia nos conduce, pues, á comparar la acetona con el aldehido, es decir, con un cuerpo unitario. Ahora vamos á demostrar que es realmente un cuerpo unitario y de la familia de los aldehidos. Investiguemos á qué séries se refiere la acetona segun este modo de ver:

1.° Si es cierto que la acetona ordinaria es un cuerpo unitario, debe dar toda la série de cuerpos que contengan su mismo número de equivalentes de carbono, tales como:

el propileno. . . . . C^6H^6
el hidruro de propileno. . . . . C^6H^8
el alcohol propílico. . . . . $C^6H^8O^2$
el ácido propiónico. . . . . $C^6H^6O^4$ etc. etc.

En otros términos, la acetona debe ser un cuerpo de la série propílica; esto es lo que la teoría indica: he aquí lo que contesta la experiència:

Tomemos la acetona, mezclandola con tres ó cuatro veces su volúmen de ácido sulfúrico concentrado, elevemos la temperatura de la mezcla, y obtendremos una cantidad sensible de propileno y de su hidruro. Es experimento que realicé en 1857; la reaccion se ejecuta fácilmente, como lo veis en este momento. Desde el instante que se la calienta, una reaccion muy viva se desarrolla; la materia se entumece enormemente con desprendimiento de gases; el que se recoge está constituido en su mayor parte por ácido sulfuroso; pero despues que se le absorbe por la potasa, queda una mezcla de propileno y de su hidruro, casi en partes iguales. Si se prolonga mucho la reaccion, estos gases están mezclados con óxido de carbono. En todos los casos la proporcion es muy pequeña.

La accion que da orígen al propileno en estas circunstancias parece debida á una reduccion que se produce por el ácido sulfuroso. Sea como quiera, queda probado que la acetona engendra dos compuestos característicos con 6 equivalentes de carbono.

2.° He aquí un segundo hecho observado por Stadeler en 1859. Este químico, habiendo oxidado la acetona por el ácido nítrico, obtuvo no sólo una gran cantidad de ácido acético, como se habia ya observado, sino tambien una pequeña cantidad de ácido propiónico, $C^6H^6O^4$. Este resultado tiende á las mismas conclusiones que el precedente.

3.° En 1859 Friedel preparó ciertos derivados clorados de la acetona, unos isoméricos, otros que parecen idénticos con los propílicos.

Mas lo que ha dado un carácter demostrativo á las consideraciones que nos ocupan, son las experiencias relativas á la trasformacion de la acetona en el alcohol correspondiente y la metamorfosis reciproca del alcohol propílico de hidratacion, en acetona.

4.° Las primeras experiencias de esta naturaleza son debidas á Friedel. Este sabio se fundó en las analogías de funcion que existen entre la acetona y los aldehidos; ahora, estos pueden trasformarse en alcoholes por simple fijacion de hidrógeno; basta para obtener este resultado, tratarlos por la amalgama de sodio, es decir, por el hidrógeno naciente como lo han demostrado Friedel y Wurtz. El aldehido benzóico p. e., se trasforma de este modo en alcohol benzóico:

$$C^{14}H^6O^2+H^2=C^{14}H^8O^2.$$

Friedel ha aplicado esta reaccion á la acetona y obtuvo el alcohol correspondiente:

$$C^6H^6O^2+H^2=C^6H^8O^2,$$

y vió, además, que este alcohol, oxidado por una reaccion inversa, reproduce la acetona y no el aldehido propílico ordinario. Por esto Friedel habia mirado desde luego dicho compuesto como distinto de los dos alcoholes ya conocidos y que derivan, el uno del propileno, el otro de su hidruro; y creyó que este nuevo cuerpo correspondia á una nueva clase de aquellos.

5.° He completado la interpretacion de estos resultados, sometiendo á un nuevo estudio el alcohol propílico, obtenido por hidratacion del propileno; y he visto que la oxidacion de este da precisamente acetona. El alcohol derivado de la acetona es, pues, idéntico con el alcohol propílico de hidratacion, y recíprocamente, el aldehido derivado de este último alcohol propílico es idéntico con la acetona.

Así se explica la diferencia que se habia observado entre el aldehido propílico ordinario y la acetona. El primer aldehido derivado del otro alcohol propílico, puede ser obtenido por la oxidacion indirecta del hidruro de propileno:

$$C^6H^8+O^2=C^6H^8O^2.$$

Cada alcohol engendra de este modo su aldehido correspondiente.

En resúmen, resulta de estos hechos, que la acetona es un cuerpo unitario, perteneciente á la série propílica, y capaz de originar todos sus términos. La acetona, repito, es el aldehido del alcohol propílico de hidratacion. Este resultado arroja luz viva sobre la constitucion de las acetonas y nos conduce á creer que, en general, estas y los cuerpos pirogenados congéneres que derivan de la combinacion de los carburos de hidrógeno con el ácido carbónico, son cuerpos unitarios que representan los aldehidos de los alcoholes formados por hidratacion de los carburos de hidrógeno.

LECCION TRIGÉSIMA SEGUNDA.

RESÚMEN GENERAL.

Sumario.—Resúmen.—Síntesis de los primeros carburos con los elementos.—Síntesis de los alcoholes.—Métodos de condensacion progresiva.

Tabla de la generacion teórica de los compuestos orgánicos comparada con la efectiva.—Ocho tipos fundamentales.

Tabla teórica de las metamorfosis de los cuerpos hidrocarbonados.—Reacciones por adicion, eliminacion y sustitucion.

Tres fórmulas generales que resumen los métodos sintéticos; ciclo de sustituciones equivalentes; ciclo de adiciones y sustracciones de los elementos.—Ciclo de los homólogos.

Aplicacion de estas fórmulas á la formacion de un compuesto cualquiera.

Las nociones de clasificacion son comunes á la Química orgánica y á las demas ciencias naturales, pero toman de la síntesis su carácter propio.

Hemos llegado al término de nuestro curso; antes de separarnos voy á resumir los resultados que he expuesto hasta el presente y á desenvolver ciertas nociones generales que han quedado, en cierto modo, ocultas en la historia de las síntesis particulares. Recordaremos desde luego por qué vías, puede realizarse la generacion efectiva del conjunto de compuestos orgánicos y opondremos á esta tabla la de su generacion teórica.

Tomaremos de seguida los problemas de síntesis bajo el punto de vista de los métodos generales é indicaremos qué marcha se debe seguir para resolverlos en cada caso particular, es decir, valiéndonos del lenguaje de otra ciencia, cuáles son los métodos de que debemos servirnos para poner en ecuacion esta clase general de problemas.

Empecemos por el primer género de consideraciones. Dos etapas sucesivas han sido recorridas en la formacion de los compuestos orgánicos, á saber, la síntesis de los primeros carburos y alcoholes por medio de los elementos, y la condensacion progresiva del carbono de estos primeros compuestos; estas dos etapas responden á la division de nuestro curso.

En la primera parte, lo repito, hemos estudiado la generacion de los carburos de hidrógeno mas sencillos y la síntesis de los alcoholes. Recordareis cómo fueron formados los primeros carburos, unos por la combinacion directa de los elementos, como el acetile-

no, C^4H^2; otros por la reduccion del agua y el ácido carbónico como en el formeno, C^2H^4; y otros finalmente, combinando el hidrógeno con los primeros carburos, cual es el etileno, C^4H^4, y su hidruro, C^4H^6, los dos preparados por la hidrogenacion del acetileno.

Obtenidos de este modo los carburos, hemos estudiado los métodos generales con auxilio de los que, pueden trasformarse en alcoholes, es decir, en derivados oxigenados susceptibles de servir á su vez de punto de partida para la preparacion de todos los demas cuerpos. Hemos visto estos métodos, que son en número de dos, uno que consiste en oxidar indirectamente los carburos de hidrógeno; otro en fijar sobre ellos el agua. El primero nos ha servido para preparar el alcohol metilico por medio del formeno:

$$C^2H^4 + O^2 = C^2H^4O^2.$$

El otro nos ha permitido preparar el alcohol ordinario mediante el etileno:

$$C^4H^4 + H^2O^2 = C^4H^6O^2.$$

Los dos, por otra parte, son susceptibles de aplicaciones ilimitadas. Así, estos primeros resultados son la base de las demas síntesis.

En la segunda parte del curso, en efecto, nos hemos valido de los cuerpos obtenidos en la primera, para preparar multitud de otros y para realizar la condensacion sucesiva del carbono, tal cual se halla en el estudio analitico de los compuestos orgánicos. Hemos demostrado cómo se puede hoy reconstruir metódicamente este vasto sistema de principios orgánicos distribuidos en séries regulares.

Cada una de estas séries puede ser realmente obtenida por la fijacion de los elementos de un mismo carburo de hidrógeno sobre cierto número de principios definidos muy sencillos que sirvan de generadores á todos los principios análogos.

Para alcanzar este fin, nos hemos visto obligados á formar desde luego, con el auxilio de los primeros carburos derivados de los elementos, otros nuevos más condensados. Tres métodos generales se han dado como apropiados para obtener este resultado, á saber, la condensacion directa, la simultánea y la condensacion por adicion. Hemos desarrollado especialmente la aplicacion de estos métodos sobre el formeno ó gas de los pantanos C^2H^4, es decir, sobre el más sencillo de todos los carburos de hidrógeno; hemos demos-

trado por experiencias de qué manera puede considerarse como el generador de todos los demas.

1.° Por el método de *condensacion directa*, desde luego le hemos trasformado en carburos dos veces más ricos en carbono, ó sea en los que tienen 4 equivalentes en su fórmula. De esta manera hemos obtenido con él, los tres cuerpos siguientes; el acetileno C^4H^2, el etileno, C^4H^4, y el hidruro de etileno, C^4H^6; este último es un homólogo del formeno.

Por la condensacion directa del mismo, se han obtenido carburos más condensados aún que los precedentes, tales como la benzina, $C^{12}H^6$, la naptalina, $C^{20}H^8$ etc.

Finalmente, hemos sentado, que cada uno de estos carburos condensados, obtenidos mediante el formeno, pueden á su vez con el auxilio de los mismos procedimientos, trasformarse en nuevos carburos más condensados; la aplicacion de este primer método puede considerarse como ilimitada.

2.° Por el método de la *condensacion simultánea* hemos conseguido obtener, con el mismo formeno, C^2H^4, toda la série de carburos comprendidos en la fórmula C^2nH^2n, es decir, los múltiplos de C^2H^2, diversamente condensados, tales como:

el etileno.	C^4H^4
propileno.	C^6H^6
butileno.	C^8H^8
amileno.	$C^{10}H^{10}$

Este primer paso nos ha conducido á otro que no es ménos importante: dejamos consignados los procedimientos mediante los cuales se puede hidrogenar cada uno de estos carburos y trasformarlos en otro carburo nuevo. El método de las condensaciones simultáneas nos condujo á reproducir experimentalmente y de un solo golpe por medio del formeno, C^2H^4 toda la série de los carburos homólogos comprendidos en la fórmula $C^2nH^2n+^2$, es decir,

El hidruro de etileno.	C^4H^6
el de propileno.	C^6H^8
el de butileno..	C^8H^{10}
el de amileno.	$C^{10}H^{12}$ etc.

Este es pues un método sintético de grande generalidad.

3.° Hemos expuesto de seguida de qué manera el *método de adicion*, permite reunir dos á dos los principios orgánicos dotados

de una funcion simple. Una vez señalados sus límites le hemos aplicado desde luego á la condensacion de los carburos de hidrógeno; nos ha conducido á trasformar el formeno, C^2H^4, en propileno C^6H^6 y en su hidruro C^6H^8, é igualmente y de una manera más general á reunir el carbono de dos carburos de hidrógeno en uno solo, cuya condensacion corresponde á la suma de la de los generadores

Finalmente, hemos terminado con una aplicacion más extensa del método de adicion, habiendo preparado desde luego los carburos de hidrógeno y los alcoholes, hemos aprendido en seguida á preparar los ácidos, para lo que ha sido bastante ver cómo podian sumarse á las sustancias de los diferentes grupos ó sea á los carburos de hidrógeno, alcoholes, aldehidos y á los mismos ácidos, los elementos del óxido de carbono y del ácido carbónico.

Tal es el cuadro en que pueden ser incluidos los principales problemas de la síntesis orgánica, tales son las vías por medio de las cuales la generacion efectiva de los compuestos orgánicos puede concebirse y realizarse dentro del límite de las experiencias hechas hasta la actualidad. Estos métodos son susceptibles de desarrollo extensísimo, pero he debido reducirme á aplicarlo en los casos más sencillos, es decir, partiendo de los elementos y trasformando los primeros compuestos que resultan de su combinacion. Por otra parte, en esta cuestion los casos más sencillos son los más decisivos, las formaciones que hemos dado á conocer son en cierto modo la base del edificio sintético, puesto que se parte de los elementos minerales. Estos son los primeros sillares, sobre los que se irán colocando sucesivamente los superiores, hasta la construccion completa del edificio, es decir, hasta la reproduccion de todos los compuestos naturales que se nos presentan como desarrollados bajo la influencia de la vida y entonces tendremos el conocimiento exacto de la formacion de las combinaciones orgánicas.

Acabo de trazar el cuadro de la generacion efectiva de las sustancias orgánicas; para poner en toda su evidencia, la importancia de los resultados obtenidos, creo útil presentar en parangon el de su generacion teórica.

Los compuestos orgánicos pueden deducirse *á priori* de los carburos de hidrógeno y estos á la vez pueden serlo del formeno; este es en cierto modo el generador comun de todos los principios inmediatos de Química orgánica, lo cual es fácil de demostrar.

Digo desde luego que el formeno puede ser mirado como el generador de todos los demas; para concebirlo basta recordar que en general, es posible trasformar un compuesto hidrogenado cualquiera tal como él, sustrayéndole hidrógeno y sustituyendo este por un volúmen gaseoso equivalente de otro cuerpo simple ó compuesto.

Formeno.. . . . . C^2H^4
quitándole 4 volúmenes de hidrógeno.. . . . . (H^2)
y sustituyendo en su lugar 4 volúmenes de cloro. . . (Cl^2)
de oxígeno. . . . . (O^4)
de ácido clorhídrico. . . . . (HCl)
de vapor de agua. . . . . (H^2O^2)
de amoniaco. . . . . (NH^3)
y especialmente 4 volúmenes del mismo formeno. . . (C^2H^4)

Fijémonos en esta última metamorfosis; ella da lugar á un carburo derivado de 2 equivalentes de formeno

$$C^2H^2(C^2H^4) \text{ ó } C^4H^6$$

en el cual, el carbono está dos veces más condensado; este es el hidruro de etileno.

En este nuevo carburo podemos efectuar los mismos cambios, es decir, reemplazar 4 volúmenes de hidrógeno (H^2) por 4 de cloro, de oxígeno, de vapor de agua, etc., y especialmente de formeno. Esta última sustitucion engendra otro carburo en virtud de la suma de 1 equivalente de hidruro de etileno y de otro de formeno

$$C^4H^4(C^2H^4) \text{ ó } C^6H^8;$$

en este carburo el carbono está tres veces más condensado que en aquel; es el hidruro de propileno.

El tercer carburo puede experimentar á su vez los mismos cambios que los precedentes y originar entre otros derivados, un carburo producto de la reunion de 1 equivalente de hidruro de propileno y otro de formeno,

$$C^6H^6(C^4H^4) \text{ ó } C^8H^{10},$$

que es el hidruro de butileno.

La condensacion del formeno puede llevarse de este modo indefinidamente.

He aquí otra primera serie de carburos de hidrógeno engendrados por medio del formeno y en virtud de una ley regular de sustitucion equivalente:

Formeno. . . . . $C^2H^4 = C^2H^2(H^2)$
Hidruro de etileno. . $C^2H^2(C^2H^4) = C^4H^6 = C^4H^4(H^2)$
Hidruro de propileno. $C^4H^4(C^2H^4) = C^6H^8 = C^6H^6(H^2)$
Hidruro de butileno. . $C^6H^6(C^2H^4) = C^8H^{10} = C^8H^8(H^2)$.

Estos son los homólogos del formeno ó *carburos forménicos*. Pero no son los únicos que pueden derivarse de este.

No solo es posible que pierda el formeno 2 equivalentes de hidrógeno, sino que pueden llegar hasta 4 en el acto de la sustitucion, miéntras que el gas sustituido, puede ser equivalente ya á 4 equivalentes de hidrógeno ya á 2 solo; así se formarán nuevos carburos á saber:

El etileno. . . . . $C^2(C^2H^4) = C^4H^4$,
en el cual un solo equivalente de formeno se deshidrogena,
y el acetileno. . . . . $C^2(C^2H^2) = C^4H^2$,
en el que la pérdida de hidrógeno es llevada sobre los 2 equivalentes del formeno.

Cada uno de estos carburos viene á ser el principio de una série con igual motivo que el formeno y siempre á consecuencia de la sustitucion del formeno al hidrógeno en el carburo fundamental que engendra la série entera. Así ocurre con los carburos siguientes homólogos del etileno:

Etileno. . . . . . . $C^2(C^2H^4) = C^4H^4 = C^4H^2(H^2)$
Propileno . . . . . $C^4H^2(C^2H^4) = C^6H^6 = C^6H^4(H^2)$
Butileno. . . . . . . $C^6H^4(C^2H^4) = C^8H^8 = C^8H^6(H^2)$.

Estos son los *carburos etilénicos*.

Tales son los carburos que siguen, homólogos del acetileno:

Acetileno. . . . . $C^4H^2 = C^4(H^2)$
Allileno. . . . . $C^4(C^2H^4) = C^6H^4 = C^6H^2(H^2)$
Crotonileno . . . . . $C^6H^2(C^2H^4) = C^8H^6 = C^8H^4(H^2)$.

Estos son los *carburos acetilénicos*.

Continuando con las mismas deduciones, se demuestra que existen carburos derivados de 3, 4 etc. equivalentes de formeno y en los que la pérdida de hidrógeno llevada á la vez sobre estos 3, 4 etc. equivalentes, el volúmen eliminado se encuentra en suma, triple, cuadruple etc. del de formeno fijado.

Todos los carburos de hidrógeno pueden engendrarse de nuevo teóricamente, de esta manera, por medio del formeno; todos representan el formeno diversamente condensado. Ya hemos desar-

rollado esta teoría en la décima sétima Leccion, y hemos demostrado, como los carburos de hidrógeno en razon de su generacion pueden dividirse en *carburos completos*, ó sean aquellos en los que el volúmen de hidrógeno que se elimina es reemplazado por un volúmen igual de formeno; y en *carburos incompletos*, en los cuales el volúmen de hidrógeno eliminado es doble, triple, etc., de el del formeno fijado. Estos últimos son sólo susceptibles de ser unidos por adicion directa y sin eliminar los otros compuestos completos y con igual título que ellos mismos. Manifiestan esta aptitud, hasta tanto que el gas á que se unen tiene igual volúmen que el hidrógeno que ha sido eliminado sin sustitucion en el momento que se forma.

Acabamos de exponer la generacion teórica de los carburos de hidrógeno; ahora bien, esta se encuentra perfectamente de acuerdo con la efectiva de los mismos carburos, tal como la hemos desarrollado há poco; porque precisamente por medio del formeno y por sus condensaciones sucesivas, es como hemos realizado experimentalmente la formacion metódica de los carburos de hidrógeno. Los hechos que hemos señalado son muy terminantes para que sea necesario insistir sobre ellos segunda vez.

Sólo forzosamente se nos podrá objetar como una excepcion aparente á esta ley, la síntesis del acetileno por la combinacion directa del carbono y del hidrógeno, cuya excepcion en el fondo entra en la general. En efecto, hemos probado que el acetileno puede obtenerse de igual modo por la condensacion directa del formeno libre; siempre que se someta este á una temperatura muy elevada para que pueda subsistir, se condensa el acetileno con separacion de hidrógeno; ahora, el acetileno se forma por síntesis inmediata de sus elementos, en estas condiciones de temperatura excesiva, que son incompatibles con la existencia del formeno y capaces de cambiarle directamente en aquel. El formeno, pues, debe ser considerado como el generador, sea efectivo, sea teórico, del acetileno.

En resúmen, la generacion de los carburos de hidrógeno, tal como acabamos de establecerla por nuestras experiencias, concuerda con la teoría, de tal manera, que prueba que todos ellos derivan del formeno. Nos será fácil probar esta concordancia hasta en los detalles de las condiciones de su formacion experimental.

Prosigamos ahora el mismo paralelo entre la formacion teórica y la experimental de otros compuestos orgánicos, ó sea de los oxigenados, azoados, etc. Recordaré desde luego que todos los com-

puestos orgánicos pueden clasificarse en ocho funciones ó tipos principales, que son los siguientes:

1.° Tipo carburo:
Formeno. . . . . C^2H^4
2.° Tipo alcohol:
Alcohol metílico. . . . . $C^2H^4O^2$
3.° Tipo ácido:
Acido fórmico.. . . . . $C^2H^2O^4$
4.° Tipo aldehido:
Aldehido ordinario. . . . . $C^4H^4O^2$
5.° Tipo éter:
Eter metilfórmico. . $C^2H^2O^4+C^2H^4O^2-H^2O^2$
6.° Tipo álcali:
Metilamina. . . . . C^2H^5N
7.° Tipo radical metálico compuesto:
Arsenimetilo. . . . . C^2H^5As
8.° Tipo amido:
Amido fórmico. . . . . $C^2H^3NO^2$

Estos son los verdaderos tipos de los compuestos orgánicos y los que hay que tener en cuenta en las reacciones, excluyendo los ficticios, tales como el agua, hidrógeno, ácido clorhídrico, etcétera, muchas veces puestos en juego en los razonamientos, y que dan á la Química orgánica la apariencia de una escolástica sin realidad.

Veamos cómo todos estos tipos pueden engendrarse teórica y experimentalmente por medio de los carburos de hidrógeno, ó mejor dicho, mediante el formeno. Será suficiente hablar de los siete últimos, puesto que ya hemos dejado establecida la del primero, ó sea la de los carburos de hidrógeno.

Sea el tipo alcohol.

Basta reemplazar 4 volúmenes de hidrógeno H^2 en el formeno.. . . . . $C^2H^4=C^2H^2(H^2)$,
por un volúmen igual de vapor de agua. . H^2O^2
para obtener el alcohol metílico. . . . . $C^2H^2(H^2O^2)=C^2H^4O^2$

La misma sustitucion del hidrógeno por un volúmen igual de agua, en un carburo de hidrógeno cualquiera, originará los diversos alcoholes.

Se puede desde luego alcanzar esta sustitucion sobre 4 volúmenes de hidrógeno. . . . . H^2 por H^2O^2
ó bien sobre 8. . . . . H^4 por $2H^2O^2$
ó bien sobre 12 . . . . H^6 por $3H^2O^2$;

de manera que mediante un carburo cualquiera

$$C^{2n}H^{2m};$$

resultan los alcoholes monoatómicos;

$$C^{2n}H^{2m-2}(H^2O^2),$$

los diatómicos:

$$C^{2n}H^{2m-4}(H^2O^2)\ (H^2O^2),$$

los triatómicos:

$$C^{2n}H^{2m-6}(H^2O^2)\ (H^2O^2)\ (H^2O^2).$$

El agua así introducida en la molécula orgánica puede ser reemplazada directamente por un volúmen igual del vapor de un ácido cualquiera, propiedad que caracteriza la funcion alcohólica.

He aquí un primer método teórico de formacion de alcoholes, fundado en la sustitucion del hidrógeno por el vapor de agua; el que concuerda singularmente con el general mediante el cual hemos efectuado experimentalmente la síntesis del alcohol metílico. En efecto, tomamos el formeno C^2H^4, y en él reemplazamos su hidrógeno H^2, por su volúmen de gas clorhídrico HCl; despues este último por otro igual de agua:

$$C^2H^2(H^2);C^2H^2(HCl);C^2H^2(H^2O^2).$$

La síntesis del alcohol ordinario en especial responde á una segunda generacion teórica, que consiste en formar un alcohol por adicion, es decir, tomando un carburo incompleto y añadiéndole un volúmen de vapor de agua igual al del hidrógeno que le falte:

$$C^4H^4+H^2=C^4H^4(H^2).$$

$$C^4H^4+H^2O^2=C^4H^4(H^2O^2).$$

Al efecto, tomamos el etileno, le combinamos desde luego con su vólumen de gas clorhídrico; despues hemos reemplazado este por otro igual de agua:

$$C^4H^4;C^4H^4(HCl);C^4H^4(H^2O^2).$$

En este caso como en el anterior, hay acuerdo completo entre la formacion teórica del tipo alcohol y su formacion experimental

Vengamos al *tipo ácido.*

Se reemplazan 4 volúmenes de hidrógeno. . H^2
en el formeno . . . . $C^2H^4=C^2H^2(H^2)$
por un volúmen igual de oxígeno . . . . . . O^4
y se engendra el ácido fórmico . . . . . $C^2H^2(O^4)$

La misma sustitucion del hidrógeno por un volúmen igual de oxígeno en un carburo cualquiera, engendrá á diversos ácidos.

Esta puede tener lugar sobre 4 volúmenes de hidrógeno H^2 por O^4
8. . . . . H^4 por O^8
12. . . . . H^6 por O^{12}
de tal modo que puede originarse con un carburo cualquiera

$$C^{2n}H^{2m}.$$

Los ácidos monobásicos, en los que 1 equivalente de hidrógeno puede reemplazarse directamente por otro de un metal cualquiera

$$C^{2n}H^{2m-2}(O^4);$$

los ácidos bibásicos en los que 2 equivalentes de hidrógeno pueden ser reemplazados directamente por otros 2 de un metal

$$C^{2n}H^{2m-4}(O^8);$$

los ácidos tribásicos en los que 3 equivalentes de hidrógeno pueden reemplazarse por tres

$$C^{2n}H^{2m-6}(O^{12}).$$

He aquí un primer modo teórico de formar ácidos, fundado en la sustitucion del oxígeno al hidrógeno.

Esta generacion teórica está exactamente de acuerdo con su experimental, puesto que se preparan por la oxidacion directa de los alcoholes.

Se concibe así la existencia de una segunda generacion teórica de los ácidos, la cual consistiria en formarlos por vía de adicion, sumando á un carburo incompleto un volúmen de oxígeno igual al de hidrógeno que le falta. Puede ser que este método origine ácidos isoméricos con los que resultan por el primero.

Hay un género de ácidos particulares que debemos consignar aquí, y son los que proceden de dos efectos justapuestos á saber: una sustitucion de una parte del hidrógeno por un volúmen igual de vapor de agua en un carburo, y otra simultánea de otra parte de hidrógeno por igual volúmen de oxígeno. De aquí resultan cuerpos de funcion mixta capaces de hacer papel de ácidos en ciertas reacciones y el de alcoholes en otras, y muchas veces desempeñan ambos á la vez.

Tal es p. e. el ácido láctico, $C^6H^6O^6$, cuando se deriva del hidruro de propileno, C^6H^8, por hidratacion y oxidacion simultáneas:

Hidruro de propileno.......... $C^6H^4(H^2)(H^2)$
Acido láctico..................... $C^6H^4(H^2O^2)(O^4)$.

Estos tipos mixtos pueden obtenerse, en efecto, en virtud de una generacion experimental conforme á la teórica. Basta reemplazar desde luego en un carburo tal que C^6H^8, 8,12 volúmenes etc., de vapor de agua, es decir, formar un alcohol poliatómico, tal que $C^6H^4(H^2O^2)(H^2O^2)$; p. e. se oxidan de seguida estos alcoholes, reemplazando una parte del hidrógeno por un volúmen igual de oxigeno. De este modo es como se llega á formar el ácido láctico, $C^6H^4(H^2O^2)(O^4)$.

Puédese aún seguir una marcha inversa, ó sea reemplazar desde luego en un carburo 4 volúmenes de hidrógeno por otros 4 de oxígeno (generacion de los ácidos normales); así $C^6H^6(H^2)$ se convertirá en $C^6H^6(O^4)$. Despues se reemplazarán en este primer ácido 4 volúmenes de hidrógeno por otros 4 de ácido clorhidrico $C^6H^4(HCl)(O^4)$ y estos por 4 de vapor de agua...... $C^6H^4(H^2O^2)(O^4)$.

Nos hemos extendido sobre los tres tipos, carburo, alcohol y ácido, porque son los tres simples y fundamentales; de los que nos resta hablar, son en realidad tipos derivados, los unos mixtos, otros complejos; pero que se deducen de los precedentes, tanto bajo el punto de vista de la teoría, como de la experiencia.

Sea ahora el cuarto tipo, el *tipo aldehido.*

Los aldehidos poseen propiedades mixtas que se deducen de su generacion experimental; son alcoholes incompletos, derivados de los alcoholes normales en virtud de pérdida de hidrógeno efectuada sin sustitucion.

Tal es la relacion entre el alcohol ordinario y el aldehido correspondiente

$$C^4H^4O^2 = C^4H^4(H^2O^2) - H^2;$$

generalmente á todo alcohol monoatómico

$$C^{2n}\ H^{2m-2}(H^2O^2),$$

corresponde un aldehido

$$C^{2n}\ H^{2m-2}(H^2O^2) - H^2;$$

á todo alcohol diatómico

$$C^{2n}\ H^{2m-4}(H^2O^2)(H^2O^2),$$

corresponden dos aldehidos

$$C^{2n}\ H^{2m-4}(H^2O^2)(H^2O^2) - H^2,$$
$$C^{2n}\ H^{2m-4}(H^2O^2)(H^2O^2) - 2H^2, \text{ etc.}$$

Estas relaciones expresan á la vez la generacion teórica de los aldehidos y la experimental. Representan igualmente sus propiedades, porque hacen ver que los aldehidos deben experimentar dos órdenes de reacciones, á saber:

1.° Por sustitucion, análoga á la de los alcoholes y realizada entre un volúmen de vapor de agua é igual volúmen de un ácido, de un alcohol etc. cualquiera.

2.° Por adicion, en virtud de la que un volúmen de alcohol, de hidrógeno ó de un ácido etc., igual al volúmen de hidrógeno eliminado fuera de la formacion del aldehido, puede fijarse directamente sobre estos mismos aldehidos.

Las más veces estos dos órdenes de reacciones tienen lugar á la par; los compuestos que originan, están formados por la union de un equivalente de aldehido y 2 equivalentes de ácido, de alcohol, etc., habiendo producido esta union la eliminacion de un volúmen de vapor de agua igual sólo á la mitad del volúmen gaseoso que se fijó en el mismo momento sobre la molécula de aldehido.

Doy bastante importancia á estas deducciones, porque hasta aquí las propiedades de los aldehidos y sobre todo su carácter de diatomicidad aparente, ha sido el escollo de la mayor parte de las clasificaciones. Este carácter es difícil de comprender, sobre todo, cuando se refieren los aldehidos á un tipo ficticio, tal que al tipo hidrógeno como se hace comunmente. La manera de ver que antecede, creo yo aleja las dificultades.

Para completar todo lo concerniente á la generacion de los aldehidos, es necesario aún hablar de los tipos mixtos, capaces de hacer á la vez el papel de aldehido y el de ácido ó de alcohol.

Me parece suficiente indicarlos.

El *tipo éter* no ofrece dificultad alguna. Los éteres pueden ser deducidos teóricamente de los carburos, sustituyendo un volúmen de hidrógeno por otro igual de ácido ó de un alcohol cualquiera; puede deducírselos aún de los alcoholes, reemplazando su volúmen de vapor de agua por otro igual de un ácido ó de un alcohol cualquiera, que es lo que demuestran las fórmulas siguientes:

Carburo. . . . $C^4H^4(H^2)$. Alcohol. . . $C^4H^4(H^2O^2)$.
Eter fórmico. . . . . $C^4H^4(C^2H^2O^4)$,
Eter metiletílico . . . . $C^4H^4(C^2H^4O^2)$.

De igual modo los éteres poliatómicos.

Carburo. . $C^6H^2(H^2)(H^2)(H^2)$. Alcohol. $C^6H^2(H^2O^2)(H^2O^2)(H^2O^2)$.
Tristearina . . . . $C^6H^4(C^{36}H^{36}O^4)(C^{36}H^{36}O^4)(C^{36}H^{36}O^4)$,

Trietilina . . . . $C^6H^2(C^4H^6O^2)(C^4H^6O^2)(C^4H^6O^2)$.
Aceto-clorhidro- bromhidrina . . $C^6H^2(C^4H^4O^4)(HCl)(HBr)$.
Etildiclorhidrina . . . . $C^6H^2(HCl)(HCl)(C^4H^6O^2)$.

Observemos tambien que en lugar de reemplazar en los alcoholes poliatómicos la totalidad del agua, se puede hacerlo sólo de parte del vapor de la misma por un volúmen igual de vapor de ácido ó alcohólico:

Monacetina. . . . . $C^6H^2(C^4H^4O^4)(H^2O^2)(H^2O^2)$.
Acetoclorhidrina . . . . $C^6H^2(C^4H^4O^4)(HCl)(H^2O^2)$.

Estos últimos compuestos conservan una fraccion de propiedades alcohólicas correspondiente al agua que subsiste en su constitucion.

Finalmente, es posible derivar de esta última clase de éteres un grupo especial de compuestos incompletos, eliminando una parte del agua sin sustitucion.

En todos estos fenómenos la generacion teórica de los éteres y su generacion efectiva se confunden.

El *tipo álcali* es igualmente fácil de concebir y formar.

Puede obtenerse sustituyendo 4, 8, 12 volúmenes de hidrógeno, por 4, 8, 12 de gas amoniaco, en los carburos de hidrógeno:

$C^6H^6(NH^3)$.
$C^6H^4(NH^3)(NH^3)$
$C^6H^2(NH^3)(NH^3)(NH^3)$.

Se puede aún considerar este tipo como derivado de la sustitucion de 4, 8, 12 volúmenes de vapor de agua en los alcoholes, por el mismo volúmen de amoniaco. En todos los casos, las propiedades fundamentales del tipo álcali deben deducirse de las del amoniaco, más su desarrollo nos llevaria muy léjos. Será suficiente demostrar aquí el acuerdo que existe entre la generacion efectiva y la teórica de los álcalis:

Para obtener la metilamina. . . . . $C^2H^2(NH^3)$
por vía de experiencia, con el formeno, basta reemplazar directamente 4 volúmenes del hidrógeno del formeno. . . . . $C^2H^2(H^2)$
por 4 de ácido clorhídrico. . . . . $C^2H^2(HCl)$
despues el hidrácido por un volúmen igual de amoniaco. . . . . $C^2H^2(NH^3)$
tomando el alcohol metílico como orígen . . . . $C^2H^2(H^2O^2)$.
Se reemplazarán, por medio de una experiencia directa, 4 volúme-

nes de vapor de agua, por otros 4 de hidrácido y despues este por uno igual de amoniaco.

Señalemos de paso los tipos mixtos, formados por dos reacciones simultáneas, á saber: una reaccion generatriz de álcali y otra de alcohol, de ácido ó de aldehido.

El tipo *radical compuesto* responde en teoría á la sustitucion del hidrógeno en los carburos, por un volúmen igual de un hidruro metálico. Así el formeno y el hidruro de arsénico, engendran el arsenimetilo

$$C^2H^2(H^2);\ C^2H^2(AsH^3).$$

Esta sustitucion se efectúa experimentalmente con ciertos hidruros, tales como el hidruro telúrico; basta reemplazar el hidrógeno del carburo por un hidrácido, este por el agua, y el agua, en fin, por el hidruro metálico.

Pero, en general, para proceder á la generacion experimental de los radicales compuestos, se reemplaza el hidruro, (que por otra parte no siempre existe en realidad), por un cuerpo equivalente tal, que una aleacion de un metal con el sodio; se hace reaccionar ésta sobre un éter iodhídrico, es decir, sobre un derivado regular del carburo fundamental.

Bajo el punto de vista que le consideramos aquí, el tipo radical metálico se aproxima al amoniaco, mas, bajo otros aspectos, es un tipo incompleto, cuyo estudio nos alejaria de nuestro objeto.

El *tipo amido* representa á la vez una funcion compleja y un tipo incompleto. No deriva directamente de los carburos, pero tanto teórica como prácticamente lo hace de los ácidos ó más exactamente, de las sales amoniacales privadas de 4, 8, etc., volúmenes de vapor de agua; de aquí resultan los amidos normales, los nitrilos, etc.

Los amidos normales pueden aún ser mirados como productos de la sustitucion del amoniaco y del vapor de agua en los ácidos. Esta definicion, en efecto, representa su generacion; sin embargo, me parece ménos exacta porque les asimila á compuestos completos.

Tal es la generacion teórica de los principales tipos orgánicos. Vése que puede representarse sin recurrir á tipos ficticios ó á radicales hipotéticos. En efecto, he llegado á desarrollarla valiéndome únicamente de cuerpos que existen realmente y tomando como tipos las funciones mismas que caracterizan la Química orgánica;

presentada de este modo la generacion teórica concuerda exactamente con la efectiva. Segun que nos colocamos en uno ú otro punto de vista para abrazar la ciencia, cada una de estas generaciones puede mirarse como el desarrollo y consecuencia de la otra.

En lo que precede hemos insistido, sobre todo, sobre los compuestos que se obtienen por una primera série de trasformaciones con el auxilio de los carburos de hidrógeno; estos son los más importantes; pero es esencial decir que ellos sólos no comprenden el cuadro completo de las ustancias orgánicas. Estos primeros compuestos pueden mirarse á su vez como nuevos puntos de partida para la formacion de otros de órden más complicado. Para concebir la síntesis de estos nuevos cuerpos y su derivacion regular, la cual se desarrolla, puede decirse, ilimitadamente, es necesario abrazar las metamorfosis de los cuerpos hidro-carbonados en toda su generalidad. Los principios orgánicos son susceptibles de dos órdenes de reacciones; unas resultan de su funcion y estan precisadas por las consideraciones que anteceden y por sus consecuencias; las otras se refieren simplemente á su composicion y á la fórmula elemental de los principios orgánicos, en tanto que los cuerpos hidrogenados ú oxigenados son derivados de otros hidrogenados ú oxigenados tambien. Bajo este punto de vista, más general que la funcion, distinguiremos tres órdenes de fenómenos, á saber: las adiciones, las eliminaciones y las sustituciones.

Empecemos por las *adiciones*. Estas se aplican esencialmente á cuerpos incompletos, ó sean los formados por medio de compuestos completos, por simple eliminacion de hidrógeno, de agua, etc. Recíprocamente, un cuerpo incompleto puede unirse de nuevo y por adicion pura y simple á un cuerpo cualquiera, simple ó compuesto, completo ó incompleto, con tal que el volúmen gaseoso del adicional sea igual al del cuerpo eliminado primitivamente.

Tal es el caso del etileno, p. e. Este es un cuerpo incompleto, que se puede derivar ya del carburo, C^4H^6 por eliminacion de hidrógeno. . . . . $C^4H^6 - H^2$, ya del alcohol, $C^5H^6O^2$, por eliminacion de agua. $C^4H^6O^2 - H^2O^2$.

En virtud de esta generacion, el etileno es susceptible de fijar un volúmen igual de hidrógeno, de cloro, de bromo:

$$C^4H^4H^2; C^4H^4Cl^2; C^4H^4Br^2;$$

de oxígeno:

$$C^4H^4(O^4)$$

de ácido clorhídrico, de ácido bromhídrico etc.;

$$C^4H^4(HCl); C^4H^4(HBr);$$

de vapor de agua;

$$C^4H^4(H^2O^2);$$

de vapor de alcohol, de ácido acético;

$$C^4H^4(C^4H^6O^2); C^4H^4(C^4H^4O^4);$$

y en general, de unirse con un cuerpo cualquiera, con tal que el volúmen gaseoso de este cuerpo permanezca siempre igual al de hidrógeno (ó de agua) primitivamente eliminado en la formacion del etileno.

Los compuestos completos son asímismo suceptibles de prestarse á reacciones por adicion, á condicion de actuar sobre compuestos incompletos que vienen á completar. Pero dos compuestos completos, definidos por las fórmulas generatrices que acabamos de exponer hace poco, es decir, derivados del formeno por sustitucion equivalente, no pueden sumarse uno al otro, sin que haya eliminacion de elementos. Al contrario, los otros dos órdenes de reacciones generales, ó sean las por eliminacion y por sustitucion, son comunes á los compuestos completos y á los incompletos.

Por el hecho de una *eliminacion*, un compuesto cualquiera que contenga hidrógeno puede perder 4, 8, 12 volúmenes de hidrógeno sin ganar nada, y engendrar de esta manera compuestos imcompletos.

De igual modo un compuesto hidrogenado y oxigenado, puede perder 4, 8, 12 volúmenes de agua sin ganar nada; de aquí compuestos incompletos. Todo esto es fácil de concebir.

Finalmente, las *sustituciones*. Un compuesto hidrogenado cualquiera puede modificarse por sustitucion, 2, 4, 6, 8 volúmenes de hidrógeno, serán reemplazados por el mismo volúmen de cloro p. e. ó bien 4, 8, 12 volúmenes de oxígeno, de azufre, de ácido clorhídrico, de vapor de agua, de alcohol, de ácido acético, de amoniaco; ó tambien una sustitucion análoga tendrá lugar por el vapor de agua etc.

El carácter de los derivados que se forman por adicion, eliminacion y sustitucion, puede preverse en general de antemano, teniendo en cuenta á la vez que la reaccion que les produce, la

funcion del compuesto completo, que constituye el generador, ó de la cual este se deriva.

Siempre debemos remontarnos á un compuesto completo para explicar la funcion de los derivados. En general, la sustitucion del hidrógeno por el oxígeno, produce ácidos; por el agua engendra alcoholes, por el amoniaco, álcalis, etc. etc. El desarrollo de estas ideas nos conduciria muy lejos; baste haber señalado el principio.

He aquí el cuadro teórico de las metamorfosis de las sustancias orgánicas consideradas en conjunto é independientemente de su funcion. Todas ellas pueden realizarse experimentalmente por la aplicacion oportuna de los métodos generales que hemos expuesto en este curso, cuando estudiamos la formacion y reacciones de los carburos de hidrógeno.

Sin embargo, aquí es indispensable una reserva; este cuadro representa el conjunto de las metamorfosis que se estudian en Química orgánica, pero es preciso no creer que la totalidad de ellas pueden ser siempre realizadas sobre un compuesto cualquiera. Lejos de esto, ninguno las presenta reunidas. Los únicos compuestos que pueden experimentar la mayor parte de ellas, son los carburos de hidrógeno, es decir, los formados de dos elementos, lo cual les comunica una estabilidad excepcional. Actuando sobre los demas cuerpos, se encuentran á cada instante condiciones de estabilidad que se oponen á la ejecucion regular de tal ó cual metamorfosis; prevista en teoría, no se puede ejecutar en la práctica, sea en razon á la grande energía de los agentes empleados, sea, y es la más veces, en razon de alguna incompatibilidad absoluta, que el conocimiento más profundo de la mecánica química permitirá sin duda prever y definir con certidumbre. Bajo este punto de vista es como la nocion relativa á las funciones químicas toma un carácter más preciso, como apropiada para establecer cuál es el sistema general de las reacciones que es fácil efectuar directamente sobre un compuesto determinado.

Coloquémonos ahora bajo el punto de vista opuesto al que acabamos de desarrollar. En vez de considerar el conjunto de compuestos orgánicos y el cuadro sistemático de sus metamorfosis, investiguemos la marcha que conviene adoptar siempre que nos propongamos conseguir una síntesis particular; deduzcamos, en una palabra, de las generalidades que preceden los principios y reglas que es necesario seguir para poner en ecuacion los problemas de síntesis orgánica.

Las reacciones sintéticas pueden resumirse en tres fórmulas generales, á saber:

1.° Ciclo de las sustituciones equivalentes.
2.° Ciclo de las adiciones ó sustracciones de elementos.
3.° Ciclo de los homólogos.

Estas tres fórmulas tienen un carácter comun; las tres consisten en establecer un círculo definido de reacciones, por el cual se vuelve al punto de partida, despues de haber pasado por cierto número de trasformaciones. Siempre que una reaccion ha sido realizada por vía de análisis ó por la de síntesis, ó de cualquier otro modo, se debe procurar la produccion de la recíproca, es decir, volver desde el producto trasformado al primitivo; en una palabra, á todo problema directo que se quiera resolver, debe oponerse el inverso; la ciencia no se completa sino con esta condicion. Tal será, pues, el carácter general de nuestros métodos y de nuestras fórmulas. Entremos ahora en algunos detalles sobre cada una de ellas y sobre sus aplicaciones.

1.° El *ciclo de las sustituciones equivalentes* tiene por objeto, estando dado un cuerpo, reemplazar á voluntad los diversos elementos que contiene, á excepcion del carbono, por otros en proporcion equivalente. Se trata p. e. de reemplazar el hidrógeno por el cloro, el bromo, el oxígeno, el azufre, un metal ó cualquier otro cuerpo. Obsérvese desde luego que yo me ocupo aquí, no de la equivalencia entre los volúmenes gaseosos, sino entre el peso de los cuerpos que se sustituyen.

Citemos un caso particular; sea el formeno C^2H^4; en este cuerpo queremos reemplazar el hidrógeno por el oxígeno, por el cloro, por el azufre, de tal modo, que se obtenga la siguiente série de cuerpos:

formeno.	C^2H^4
ácido carbónico.	C^2O^4
sulfuro de carbono..	C^2S^4
cloruro de carbono.	C^2Cl^4

De seguida trataremos de resolver los problemas inversos, de regenerar el formeno con cada uno de los productos de su metamorfosis. Podremos proponernos tambien el fin siguiente: dado uno de estos cuerpos, obtener todos los demas.

Para cambiar el hidrógeno del formeno en oxígeno ó sea para obtener el ácido carbónico bastará quemar el formeno.

Pero este procedimiento es poco conveniente bajo el punto de

vista teórico, atendiendo á que no representa un método general, aplicable á todos los cuerpos hidrogenados, aquel consiste en tomar como intermediarias, las combinaciones cloradas. Es posible en toda combinacion hidrogenada, sustituir el cloro por el hidrógeno poco á poco y por equivalentes sucesivos; es suficiente para conseguirlo, hacer actuar el cloro sobre el compuesto hidrogenado, con el concurso de la luz.

De este modo prepararemos los cuerpos siguientes:

fórmeno monoclorado . . . . C^2H^3Cl
biclorado. . . . . $C^2H^2Cl^2$
triclorado . . . . C^2HCl^3
cuatriclorado ó cloruro de carbono. . . . . C^2Cl^4

Obtenida esta série, sometamos cada uno de ellos á la accion de los álcalis ó de ciertos óxidos metálicos, y llegaremos á reemplazar el cloro por el oxígeno, de manera que se obtenga el compuesto oxigenado correspondiente.

Así el formeno monoclorado se cambiará en alcohol metílico. . . . . C^2H^3O,HO
el fórmeno biclorado debe dar el aldehído metílico aún desconocido . . . . $C^2H^2O^2$
el formeno triclorado engendra el ácido fórmico C^2HO^3,HO
y finalmente el formeno cuatriclorado originará el ácido carbónico. . . . . C^2O^4

En vez de emplear un óxido, hagamos actuar un sulfuro, y reemplazaremos el cloro por el azufre y obtendremos los compuestos sulfurados correspondientes á aquellos.

He aquí pues, los compuestos clorurados, oxigenados, sulfurados etc. obtenidos mediante un compuesto hidrogenado y por sustitución equivalente, Se observará que el cloro reemplaza al hidrógeno en el formeno pura y simplemente, mientras que la sustitucion del mismo por el oxígeno es las más veces acompañada de la fijacion de los elemento del agua. Esto responde á la funcion alcohólica ó á la ácida del compuesto resultante y es proporcional ya á la atomicidad de los alcoholes, ya á la basicidad de los ácidos. Hemos debido señalarla, mas no es ocasion de extendernos sobre este punto.

Para completar nuestro ciclo, resta invertir las reacciones que preceden, es decir, regenerar con los cuerpos oxigenados, clorurados etc. el compuesto hidrogenado correspondiente, ó sea el formeno. Este punto merece toda nuestra atencion.

Supongamos desde luego, y es el caso más sencillo, que se quiera reproducir el formeno mediante los compuestos clorados; se conseguirá por la accion del hidrógeno libre ó naciente; al estado primero, reacciona en efecto á una temperatura elevada sobre el vapor de estos diversos compuestos clorurados: haciendo pasar p. e. los dos cuerpos á través de un tubo de porcelana calentado á una temperatura inferior al rojo, el hidrógeno desaloja al cloro y se sustituye, con produccion simultánea de ácido clorhídrico, y de esta manera se encuentra el formeno regenerado.

El hidrógeno naciente produce resultados análogos, pero con más dificultades y por grados sucesivos. Si se trata el cloruro de carbono por la amalgama de sodio; en presencia del agua, se obtiene el cloroformo C^2HCl^3; pero no se puede ir más lejos por este procedimiento aunque se haya afirmado lo contrario; lo que ha dado lugar á una ilusion en estas circunstancias, es la mezcla resultante de vapores de cloroformo con el exceso de hidrógeno. Se llega sin embargo á realizar la reduccion completa por otro método; calentando los cuerpos clorurados á 275 grados en un tubo cerrado, con agua, cobre y ioduro de potasio, la accion resulta aquí todavía del hidrógeno naciente.

Fijémonos ahora en un compuesto oxigenado y tratemos de reproducir el formeno. Este problema es más difícil que la metamorfosis del compuesto clorado y particularmente en el caso actual, siendo el ácido carbónico extremadamente estable y mucho ménos el formeno. Sin embargo, hemos establecido cómo se llega á efectuar esta reduccion fundamental. Se realiza en dos períodos; se desoxida desde luego el ácido carbónico de manera que se reduzca al estado de óxido y despues al de ácido fórmico, es decir, de un ácido que contenga la misma cantidad de carbono, pero ménos oxígeno que los carbonatos. El ácido fórmico á su vez, sometido á una accion reductriz tal como las que tienen lugar en la destilacion seca, reproduce el formeno.

La trasformacion de un compuesto oxigenado en otro hidrogenado equivalente, es ménos difícil de realizar en la mayor parte de las circunstancias que cuando se trata de la trasformacion del ácido carbónico en gas de los pantanos. Se alcanza entre otros medios por el procedimiento siguiente que constituye en método general; se reemplaza el oxígeno por el cloro con el auxilio del cloruro de fósforo, y despues se sustituye el hidrógeno al cloro, haciéndole actuar al estado naciente. Despues de este resultado, queda

establecido en principio que es posible llegar de un compuesto oxigenado al hidrogenado que le origine.

¿Se trata, finalmente, de un compuesto sulfurado, del sulfuro de carbono p. e.? Es posible en general retroceder al compuesto hidrogenado correspondiente, reemplazando el azufre por el hidrógeno naciente. De este modo es como hemos cambiado de un modo directo el sulfuro de carbono, C^2S^4 en formeno C^2H^4.

Si este género de sustituciones no correspondiese inmediatamente, en semejante caso, se reemplaza el azufre por el cloro, por medio del percloruro de fósforo, segun lo hemos hecho, habiéndonos sido posible reemplazar el oxigeno por aquel. Bastará de seguida, como antes, reemplazar el cloro por el hidrógeno. En resúmen, podemos, pues, formular en principio, la posibilidad de efectuar sobre un compuesto cualquiera el ciclo de las sustituciones equivalentes.

2.° *El ciclo de las adiciones y sustracciones de elementos*, consiste, dado un cuerpo, sumarle ó restarle hidrógeno, oxigeno, nitrógeno, etc.

Establezcamos desde luego este ciclo para el hidrógeno.

Para proceder por vía de adicion es indispensable partir de un compuesto incompleto. Sea p. e. el acetileno, C^4H^2; hemos demostrado de qué manera por adiciones sucesivas del hidrógeno, puede trasformarse en etileno, C^4H^4 y en hidruro de etileno C^4H^6. Recíprocamente, se puede, con estos últimos cuerpos completar el ciclo, es decir, operar la sustraccion de los elementos, quitar el hidrógeno y volver primero al etileno y despues al acetileno.

La primera parte del problema ha sido resuelta sirviéndonos del hidrógeno naciente; le hemos hecho reaccionar, no sobre el acetileno libre, sino combinado con un metal, es decir, sobre el acetiluro cuproso, y hemos obtenido de este modo etileno, C^4H^4, en virtud de la primera adicion; para llegar hasta el fin de la hidrogenacion, hemos combinado el etileno con el bromo (ó el iodo) de manera que se obtuviese un compuesto $C^4H^4Br^2$ equivalente al hidruro C^4H^6 que nos proponemos obtener. Este bromuro nos condujo al problema de las sustituciones equivalentes, de que nos hemos ocupado antes. Hemos demostrado, en efecto, cómo este cuerpo cambia su bromo en hidrógeno, bajo influencias semejantes á la del hidrógeno naciente.

Es necesario ahora resolver las cuestiones inversas, ó sea eliminar el hidrógeno que acabamos de fijar.

Los compuestos clorados van á servirnos aún de intermediarios. Haciendo actuar el cloro sobre el hidruro de etileno, C^4H^6, se obtiene éter clorhídrico C^4H^5Cl; este, sometido á la influencia del calor ó á otros artificios, pierde ácido clorhidrico HCl y engendra, C^4H^4. El etileno á su vez puede reproducir el acetileno C^4H^2; se sustrae el hidrógeno sobrante, ya por el calor, ya en virtud de un medio análogo al anterior. Basta p. e. tratarle por el bromo, de manera que se obtenga el cuerpo equivalente, C^4H^3Br; despues se le sustrae ácido bromhídrico: $C^4H^3Br = C^4H^2 + HBr$.

Vemos cómo el cloro y el bromo nos sirven á voluntad, ya para fijar el hidrógeno sobre un carburo, ya por sustraerle de otro. Lo que acabamos de establecer para el hidrógeno puede igualmente practicarse con el oxígeno. Podemos p. e. sumar oxígeno al aldehido de modo que se obtenga ácido acético:

$$C^4H^4O^2 + O^2 = C^4H^4O^4.$$

Con este es posible preparar aún, por una nueva adicion de oxígeno, ácido oxiacético:

$$C^4H^4O^4 + O^2 = C^4H^4O^6.$$

La primera se realiza directamente, la segunda tomando un cuerpo clorado como intermediario.

Al efecto se trasforma el ácido acético en monocloroacético $C^4H^3ClO^4$, el cual de seguida se metamorfosea en ácido oxiacético $C^4H^4O^6$:

$$C^4H^3ClO^4 - HCl + H^2O^2 = C^4H^4O^6.$$

Todas estas oxidaciones pueden invertirse, ó lo que es lo mismo, se puede quitar á voluntad oxígeno á un compuesto orgánico, Así, el ácido oxiacético, $C^4H^4O^6$ tratado por percloruro de fósforo, $PhCl^5$ cambia parte de su oxígeno por cloro y da el cloruro $C^4H^3ClO^4$. Haciendo reaccionar sobre este cloruro el hidrógeno naciente, regenera el ácido acético:

$$C^4H^3ClO^4 + H^2 = C^4H^4O^4 + HCl.$$

He aquí una primera reduccion.

Continuemos aplicando el mismo método: el ácido acético, $C^4H^3O^3,HO$, sometido á la influencia del percloruro de fósforo, se cambia á su vez en cloruro acético, $C^4H^3ClO^2$. Tratemos ahora este cloruro por hidrógeno naciente en condiciones apropiadas y reproduciremos el aldehido, $C^4H^4O^2$. Sabemos aún reducir el ácido

acético á aldehido por otros procedimientos. En todos los casos, el ciclo entre el aldehido, ácido acético y ácido oxiacético se halla completamente recorrido.

Podemos llegar á idénticos resultados con el azufre; pero no insisto más.

La fijacion del nitrógeno es más interesante, pero nos falta igualmente tiempo para desarrollarla. Nos concretaremos á decir que se reduce á fijar el amoniaco ó los ácidos nítrico ó nitroso sobre los compuestos orgánicos. En cuanto á su eliminacion, se consigue, recíprocamente, por la del amoniaco ó la de los mismos ácidos.

3.° El *ciclo de los homólogos*, se propone el fin siguiente: dado un compuesto orgánico, trasformarle en uno de sus homólogos, es decir, sustraerle ó añadirle cierto número de veces C^2H^2, sin cambiar su funcion química.

Así, con el formeno, C^2H^4 se pueden obtener carburos homólogos, tales que C^4H^6,C^6H^8,C^8H^{10} etc., y más generalmente los de la forma $C^{2n}H^{2n+2}$. Se alcanza esto por los métodos que hemos desarrollado fundándonos en los fenómenos generales de la condensacion molecular.

Supongamos ahora que se trata de metamorfosear el alcohol metílico, $C^2H^4O^2$ en su homólogo el ordinario, $C^4H^6O^2$. Para conseguirlo podemos seguir esta marcha: trasformar desde luego el alcohol metílico en formeno C^2H^4, por desoxidacion, despues este en un carburo que contenga 4 equivalentes de carbono, tal que el acetileno C^4H^2, por condensacion molecular; añadiendo en seguida hidrógeno al acetileno, obtendremos el etileno, C^4H^4, y este, sometido á los agentes de hidratacion dará alcohol comun, $C^4H^6O^2$.

Es posible igualmente seguir otra marcha. Con el alcohol metílico, se prepara el éter metilcianhídrico, C^2H^3Cy; este éter, como lo hemos visto, se trasforma bajo la influencia de un álcali en ácido acético $C^4H^4O^4$ este desoxidado, en aldehido $C^4H^4O^2$; el aldehido finalmente fija hidrógeno y produce el alcohol ordinario $C^4H^6O^2$. El mismo resultado puede alcanzarse por diversos caminos muy diferentes unos de otros.

Propongámonos aún, cambiar un ácido, tal que el acético $C^4H^4O^4$ en el homólogo superior, ó sea tal que el propiónico $C^6H^6O^4$. Se trasformará el primero en aldehido, $C^4H^4O^2$, despues en alcohol $C^4H^6O^2$, como acaba de decirse; el alcohol en éter cianhídrico

$C^4H^5Cy = C^6H^5N$, es decir nitrilo propiónico; tratando este último por un álcali resultará el ácido propuesto.

Estos ejemplos comprenden los casos más generales que pueden presentarse, y demuestran cómo es posible, en general, trasformar un cuerpo dado, tal que un carburo, un alcohol, un ácido etc. en su homólogo superior.

Completemos el ciclo de los homólogos, estableciendo de qué manera se puede descender de un cuerpo á su homólogo inferior. Este es un problema mucho más fácil; asi para cambiar el ácido propiónico, $C^6H^6O^4$, en ácido acético $C^4H^4O^4$, bastará oxidarle por el ácido nítrico. Para trasformar el alcohol ordinario, $C^4H^6O^2$ en alcohol metílico, $C^2H^4O^2$. se trasformará el primero en ácido acético, $C^4H^4O^4$, por oxidacion, despues en formeno, C^2H^4, por la accion del calor y por último este, estando oxidado, reproducirá el alcohol metílico, $C^2H^4O^2$.

Con el auxilio de las tres fórmulas que acabo de desarrollar y que he designado con los nombres de ciclo de las sustituciones equivalentes, ciclo de las adiciones y sustracciones de los elementos, y ciclo de los homólogos, podemos abordar la síntesis orgánica en toda su extension y resolver de una manera general el problema siguiente, que comprende todas las metamorfosis posibles:

Dado un compuesto orgánico cualquiera, obtener otro orgánico igualmente cualquiera.

Me fijaré sólo en los compuestos unitarios, los secundarios, siendo sus derivados inmediatos, no dan lugar á dificultad alguna excepcional.

Para realizar esta trasformacion es necesario desde luego cambiar el primer cuerpo en un nuevo compuesto, que contenga el mismo número de moléculas de carbono que el que nos proponemos obtener; este problema puede referirse al ciclo de los homólogos. Despues se modifica este primer compuesto, en conformidad con el ciclo de las adiciones y sustracciones de elementos, hasta que se haya llegado á otro equivalente á el que se quiere obtener; y por último, se pasa del equivalente á el cuerpo mismo segun el ciclo de las sustituciones.

Por citar un ejemplo, supongamos que se trata de trasformar el alcohol metílico, $C^2H^4O^2$ en ácido láctico, $C^6H^6O^6$.

Se pretende desde luego trasformar el alcohol metílico $C^2H^4O^2$ en un compuesto que contenga 6 equivalentes de carbono y espe-

cialmente es su homólogo el alcohol propílico................ $C^6H^8O^2$ (ciclo de los homólogos).

Se simplifica el problema, llevándole á la metamorfosis de los carburos de hidrógeno correspondientes á los alcoholes: con este objeto se empieza por desoxidar el alcohol metílico.... $C^2H^4O^2$ de modo que se obtenga el formeno................................ C^2H^4. Para alcanzar este fin, basta cambiar el alcohol metílico en éter iodhídrico, C^2H^3I, despues se reemplaza el iodo por el hidrógeno (ciclo de las sustituciones equivalentes).

Sea ahora el formeno.. C^2H^4 que se desea trasformar en su homólogo el hidruro de propileno.. C^6H^8.

Diversos procedimientos conducen al resultado que se busca. Hemos demostrado cómo se llega por el método general de las condensaciones simultáneas, el cual suministra el propileno, C^6H^6, trasformable al momento en su hidruro. El mismo propileno puede aún obtenerse directamente, haciendo reaccionar el formeno sobre el óxido de carbono. El ciclo de los homólogos relativo á los carburos se completa de esta manera.

Volvamos ahora al ciclo de las sustituciones equivalentes y trasformaremos el hidruro de propileno............................ C^6H^8 en alcohol propílico.. $C^6H^8O^2$ conforme al sistema de reacciones que han cambiado el alcohol metílico en formeno. En efecto, el hidruro de propileno tratado por el cloro, produce éter propilclorhídrico, C^6H^7Cl; este puede cambiarse en éter acético, en fin, en éter propilacético, que tratado por un alcali se trasforma en alcohol propílico, $C^6H^8O^2$. El ciclo de los homólogos relativo á los alcoholes se completa de este modo.

Pero es el ácido láctico el que se trata de obtener; vemos aquí que hemos llegado á un cuerpo que contiene el mismo número de equivalentes de carbono que él. Para realizar la última metamorfosis, empezaremos por apoyarnos en el ciclo de las adiciones y sustracciones de los elementos. Se sustrae desde luego el hidrógeno al alcohol propílico, lo que da el aldehido correspondiente,

$$C^6H^8O^2 - H^2 - C^6H^6O^2;$$

se suma de seguida oxígeno, lo que proporciona el ácido propiónico:

$$C^6H^6O^2 + O^2 = C^6H^6O^4.$$

En este momento intervienen las sustituciones equivalentes; por su medio, este ácido será modificado por sustitucion equivalente entre el hidrógeno y el cloro, de manera que dé el ácido propiónico clorado, $C^6H^5Cl\,O^4$; el cual por una última sustitucion equivalente entre el cloro y el oxígeno, produce el ácido láctico, $C^6H^5O^5,HO$.

Hemos llegado al fin conformándonos en un todo con las tres fórmulas generales que sentamos. Esta es la ocasion de observar que estas fórmulas indican el principio y la filiacion de las reacciones, pero que estas no nos obligan de una manera indispensable á exigir tal ó cual marcha particular. Siempre es posible llegar á un resultado concebido de antemano, siguiendo multitud de caminos diferentes, pero todos dirigidos por nuestras tres fórmulas generales.

Por esto es por lo que hubiéramos podido cambiar el alcohol metílico en ácido láctico, sin pasar directamente del formeno C^2H^4 al hidruro de propileno C^6H^8, trasformándole p. e. en éter metilcianhídrico, ácido acético, aldehido, en fin, en alcohol ordinario, $C^4H^6O^2$, (ciclo de los homólogos); despues repetiriamos la misma marcha para pasar del alcohol ordinario al propílico. Finalmente, el último hubiera sido trasformado como ántes en ácido láctico. Este procedimiento es más metódico, pero á través de intermediarios numerosos. Podria citar aún veinte ó treinta vías diferentes, susceptibles todas de realizarse experimentalmente y apropiadas para trasformar el alcohol metílico en ácido láctico.

En general, todo problema sintético presenta un número de soluciones muy considerable. En cada caso particular se eligen entre ellas las que parezcan más directas y fáciles de realizar. No olvidemos, por otra parte, que el resultado debe comprobarse por el estudio de la funcion, de la constitucion y del estado molecular del compuesto obtenido, siempre que se trate de la produccion de un principio natural.

Resumiendo, la Química orgánica ha llegado hoy á un grado bastante avanzado para reducir todos los problemas de síntesis á un corto número de ideas sencillas y que se clasifican en dos categorías, á saber:

1.° Las clasificaciones fundadas en los tipos ó funciones orgánicas y en las séries que reproducen cada uno de estos tipos, con los mismos caractéres químicos, pero bajo diverso estado de condensacion.

2.° Los métodos de metamorfosis ó ciclos de reacciones, que

permiten producir á voluntad tal tipo químico y tal compuesto determinado, ya natural, ya artificial.

Entre estos dos órdenes de nociones debemos señalar una diferencia fundamental, bajo el punto de vista de la filosofía científica: las unas son comunes á todas las ciencias naturales, mientras que las otras caracterizan más especialmente á la Química. En efecto, las de séries y funciones, es decir, las nociones de clasificacion existen en todas las ciencias naturales; la Zoología y la Botánica proceden, bajo este punto de vista, de igual modo que la Química.

Empiezan igualmente por establecer entre los diferentes séres de que se ocupan, relaciones generales, con el auxilio de las que, se agrupan aquellos, en clases, familias, géneros etc., es decir, en categorías, ya puramente convencionales, ya fundadas en el conocimiento más ó ménos exacto de sus analogías verdaderas. En cierto modo estas clasificaciones pueden mirarse, como instrumentos necesarios á la debilidad de la inteligencia humana y sin las que sería incapaz de abrazar el conjunto de séres que las ciencias naturales se proponen conocer. Esta manera de ver es comun á la Química y á la Historia natural.

Pero nuestro ánimo no se satisface por completo con este modo de comprender las clasificaciones; estamos siempre inclinados á creer que los cuadros trazados por ellas no son simples concepciones del pensamiento humano, sino que deben tener un fundamento en la esencia misma de las cosas. En una palabra, nos imaginamos que una clasificacion no seria natural si no reuniese todos los séres producidos de una misma manera y por una misma causa generatriz. Tal es, me parece, la verdadera filosofía de las nociones relativas á las clasificaciones naturales y artificiales; en el fondo es la misma idea que está grabada en las antiguas discusiones de los nominalistas y realistas.

La Química posee bajo este punto de vista un carácter propio y digno del más alto interés; no sólo construye clasificaciones sino que las funda sobre el conocimiento inmediato y el juego de las causas generatrices. Trasforma las concepciones generales en realidades, porque puede formar todas las individualidades y metamorforsear unos en otros los séres de que se ocupa. Por el contrario, las otras ciencias naturales no han podido hasta aquí reproducir las especies de todos sus grupos, ni trasformarlas á voluntad de dicho modo.

Sea el que quiera el interés de estos problemas y sin afirmar que el porvenir les reserve una solucion, debemos confesar que en todo otro órden que el de la Química han permanecido inaccesibles á la ciencia positiva. La Química es la sola rama de nuestros conocimientos en la que tales cuestiones han podido avanzar de las especulaciones en la ciencia ideal, á la ciencia real.

La Química, toma pues, de la síntesis un carácter propio; da al hombre sobre el mundo un poder desconocido á las demas ciencias naturales; por lo mismo imprime á sus concepciones y clasificaciones un grado más completo de realidad objetiva. En efecto, las leyes generales que á la ciencia atañen aquí, no son simples creaciones del espíritu humano, de miras cuya conformidad con las leyes generatrices de las cosas, puedan ser puestas en duda á cada momento. Las leyes y las clasificaciones de la Química viven en el mundo exterior, engendran cada dia en nuestras manos cuerpos semejantes á los que produce la misma naturaleza.

Esta es la demostracion rigorosa de la identidad entre las leyes concebidas por el espiritu y las causas necesarias que obran en el universo. En razon de esta facultad creadora, la Química ha conquistado un papel tan importante en el órden material; de aquí se derivan todas sus aplicaciones á la industria y á las necesidades sociales. Este mismo carácter da á los métodos y á sus resultados una influencia capital en el desarrollo del espíritu humano.

FIN.

ÍNDICE.

ERRATAS.

PÁGINAS.	LÍNEAS.	DICE.	DEBE DECIR.
199	25	carbono............	carburo
202	32	el..................	su
206	33	manifieste..........	manifiesta
223	19	da.................	dé
235	24	por................	con
238	20	$C^{14}H^{16}$.............	$C^{14}H^{14}$
238	21	$C^{16}H^{14}$.............	$C^{14}H^{16}$
241	30	$C^{12}H^{12}H^{4}$..........	$C^{12}H^{12}O^{4}$
247	3	$(C^{2}H^{4}—H^{22})$........	$(C^{2}H^{4}—H^{2})$
260	35	$C^{114}H^{110}O^{16}$........	$C^{114}H^{110}O^{12}$
269	37	K1................	Kí
271	37	descomposicion.....	combinacion
283	32	$H^{2}O^{2}$ ($^{5}C^{4}H$=)......	$H^{2}O^{2}=C^{4}H^{5}$i
298	33	estile..............	destile
298	37	tondo..............	fondo
304	23	tenderian...........	tenderian a
308	36	$NH^{3}=2H^{2}O^{2}$........	$NH^{3}+2H^{2}O^{2}$
327	21	circunstancias.......	sustancias
369	2	es.................	en

